



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2017/2018

**Sílvia Patrícia
Ferreira Reis**

**Efeitos físicos do recozimento de fotovoltaicos
orgânicos poliméricos**



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2017/2018

**Sílvia Patrícia
Ferreira Reis**

Efeitos físicos do recozimento de fotovoltaicos orgânicos poliméricos

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Luiz Fernando Ribeiro Pereira, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

O Júri

Presidente

Professor Doutor António Ferreira da Cunha
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

Doutora Helena Isabel Pereira da Costa Aguilar Ribeiro
Investigadora Externa da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto / LEPABE e do CeNTI – Centro de Nanotecnologias, Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes

Orientador

Professor Doutor Luiz Fernando Ribeiro Pereira
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Ao meu orientador, Doutor Luiz Fernando Ribeiro Pereira, pela grande paciência, por todos os ensinamentos transmitidos e, acima de tudo, pela boa disposição e confiança dedicados ao longo deste trabalho. O meu muito obrigado.

Ao CeNTI, Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, pela ajuda quando necessária.

Aos meus colegas de laboratório, Hugo e Manish, pela disponibilidade demonstrada.

A todos os meus amigos que apoiaram moral e psicologicamente, ao longo desta etapa, com especial carinho àqueles que conviveram comigo diariamente.

Às minhas duas irmãs, Nélia e Vânia, que apesar de não serem da área científica, sempre fizeram um grande esforço por tentar acompanhar esta dissertação.

Por último, o mais importante de todos, um grande agradecimento aos meus pais, por todo o apoio demonstrado ao longo de todos estes anos.

.

palavras-chave

Células solares orgânicas, recozimento térmico, eficiência, estrutura molecular

resumo

Neste trabalho foram estudados os efeitos físicos dos processos de recozimento térmico em células solares orgânicas do tipo *bulk-heterojunction*, com o objetivo do aumento de eficiência como resultado da recristalização do polímero dador. Os efeitos dos processos distintos de recozimento térmico (com e sem recozimento anterior à deposição do cátodo) foram analisados por medidas elétricas dc, obtendo-se as figuras de mérito dos fotovoltaicos em condições padrão e os modelos de transporte de carga em condições de *space charge*. Medidas complementares de espectroscopia de admitância, mostram a correlação direta entre processos competitivos que aumentam a eficiência, apenas quando os dispositivos foram sujeitos a pré-recozimento. Sem este tratamento anterior, nenhum incremento da eficiência é possível independentemente dos processos posteriores de recozimento. Uma correlação direta entre a mobilidade elétrica e os tempos de relaxação devido ao transporte / acumulação de carga foi observada. É proposto um modelo simples de correlação com a separação / recombinação do excitão nas interfaces dador- aceitador bem como uma correlação com a organização molecular dos materiais na camada ativa.

keywords

Organic solar cells, thermal annealing, efficiency, molecular structure

abstract

In this dissertation was studied the physical effects of the thermal annealing processes on bulk-heterojunction organic solar cells, with the goal of increasing efficiency as result of the recrystallization of the donor polymer. The effects of the several thermal annealing processes (with and without annealing prior to cathode deposition) were analyzed by dc electrical measurements, obtaining the figures of merit of the photovoltaic devices under standard conditions as well, the charge transport models under space charge conditions. Complementary measures of admittance spectroscopy show the direct correlation between competitive processes that increase efficiency, only when the devices were pre-annealed. Without prior treatment, the increase of the efficiency is not possible, regardless of the subsequent annealing processes. A direct correlation between electrical mobility and relaxation times due to transport/accumulation of charge was observed. It is proposed a simple correlation model based on exciton separation/recombination at the donor-acceptor interfaces, as well as a correlation with the molecular organization of the materials in the active layer.

Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas.....	v
Capítulo 1: Introdução	1
1.1 Estado de Arte.....	1
1.2. Motivação	2
Capítulo 2: Princípio de células solares	6
2.1 Células Solares	6
2.1.1 Estrutura de Bandas de energia	6
2.1.2 Junção P-N.....	7
2.2 Células Solares Orgânicas.....	8
2.2.1 Estrutura <i>Bulk-heterojunction</i>	8
2.2.2 Processos físicos na camada ativa.....	10
Capítulo 3: Caraterização das CSO	12
3.1 Condições Padrão	12
3.2 Figuras de Mérito	13
3.3 Circuito Equivalente	14
3.4 <i>Bulk Limit Space</i>	15
3.5 Espetroscopia de Admitância	18
Capítulo 4: Procedimento Laboratorial	21
4.1 Materiais.....	21
4.2 Método de preparação.....	22
4.3 Recozimento.....	23
Capítulo 5: Resultados e Discussão	24
5.1. Tratamento geral dos dados I-V.....	24
5.2 Amostras otimizadas: ponto de partida.....	25
5.3 Amostras sem pré-recozimento.....	27

5.4 Amostras com pré-recozimento	31
5.5 Espectroscopia de Admitância	35
Capítulo 6: Considerações Finais e Trabalho Futuro.....	41
Publicações e Comunicações em Conferência.....	43
Bibliografia	43

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama das gerações das células fotovoltaicas. Adaptado de [4].....	1
Figura 2: Diagrama das gerações das células fotovoltaicas. Retirado de [6].	2
Figura 3: Sistema contínuo R2R, Coatema (testes CSO, UA/CeNTI).....	3
Figura 4: Esquema ilustrativo a) do átomo de carbono e respectivas ligações com os átomos vizinhos na nuvem eletrônica e b) dos níveis de energia dos níveis ligantes e antiligantes. .6	
Figura 5: Esquema ilustrativo da junção p-n.....	7
Figura 6: Diagrama do esquema de níveis de energia: a) num semiconductor orgânico e b) numa heterojunção. Retirado de [14].	8
Figura 7: Estrutura das CSO: a) monocamada, b) bicamada e c) bulk-heterojunction.	9
Figura 8: Processos efetuados na camada ativa: a) geração do excitão pela absorção do fóton, b) difusão do excitão na heterojunção, c) dissociação do excitão em portadores de carga livre e d) transporte dos portadores para os elétrodos, e) transporte de carga através de <i>hopping</i> . Retirado de [26] e adaptado de [27].	11
Figura 9: Representação esquemática dos diferentes coeficientes de massa de ar em relação à posição do sol. Adaptado de [29].	12
Figura 10: Gráfico representativo da curva I-V de uma célula solar orgânica. Adaptado de [30].	13
Figura 11: Circuito equivalente em condições com incidência de radiação.....	14
Figura 12: Dependência esperada nos gráficos $\log I - \log V$ para dois modelos: a) SLC puro ou um <i>shallow trap</i> e b) SLC deep traps. Retirado de [38].	17
Figura 13: a) Gráfico da capacidade em função da frequência e gráfico Cole-Cole e b) circuito equivalente. Retirado de [41].	19
Figura 14: a) Gráfico da capacidade em função da frequência num processo duplo de Maxwell-Wagner e gráfico Cole-Cole, b) circuito equivalente respetivo. Retirado de [41].	19
Figura 15: a) Gráfico da capacidade em função da frequência numa barreira de Schottky e gráfico Cole-Cole, b) circuito equivalente respetivo. Retirado de [41].	20
Figura 16: Estrutura química do PEDOT:PSS. Retirado de [45].	21
Figura 17: Estrutura química do a) P3HT e b) PCBM. Retirado de [46].	22

Figura 18: Substrato com: a) ITO, b) PEDOT:PSS, c) P3HT:PCBM, d) máscara dos substratos, e) alumínio e f) simulador solar. Retirado de [50].	23
Figura 19: Variação da potência com a tensão e a corrente.	24
Figura 20: Curva I-V experimental e simulada com indicação das figuras de mérito relevantes.	24
Figura 21: imagem AFM para uma célula sem recozimento usando o modo: a) <i>tapping</i> e b) <i>current sensing</i> . Imagem AFM para uma célula com recozimento usando o modo c) <i>tapping</i> e d) <i>current sensing</i> .	26
Figura 22: Variação da corrente em função da tensão para diferentes temperaturas de recozimento numa escala logarítmica numa célula sem pré-recozimento.	28
Figura 23: Variação da densidade de corrente em curto-circuito e fotogerada com a temperatura de recozimento numa célula sem pré-recozimento.	29
Figura 24: Variação da resistência em paralelo e em série com a temperatura de recozimento numa célula sem pré-recozimento.	29
Figura 25: Variação do rendimento e do declive com a temperatura de recozimento numa célula sem pré-recozimento.	29
Figura 26: Curva I-V experimental e simulada numa célula sem pré-recozimento com indicação das figuras de mérito relevantes com um recozimento: a) a 0°C e b) 130°C.	30
Figura 27: Variação da densidade de corrente em curto-circuito e fotogerada com a temperatura de recozimento numa célula com pré-recozimento.	31
Figura 28: Variação da resistência em paralelo e em série com a temperatura de recozimento numa célula com pré-recozimento.	32
Figura 29: Variação do rendimento e declive com a temperatura de recozimento numa célula com pré-recozimento.	32
Figura 30: Variação da corrente em função da tensão numa escala logarítmica numa célula com pré-recozimento.	33
Figura 31: Curva I-V experimental e simulada numa célula com pré-recozimento com indicação das figuras de mérito relevantes com um recozimento: a) a 0°C e b) 160°C.	33
Figura 32: Variação da capacidade e <i>loss</i> em função da frequência numa célula sem pré-recozimento em função da temperatura de pós-recozimento.	35
Figura 33: Variação das perdas consoante a capacidade numa célula sem pré-recozimento em função da temperatura de pós-recozimento.	36

Figura 34: Variação da capacidade e <i>loss</i> em função da frequência numa célula com pré-recozimento em função da temperatura de pós-recozimento.	36
Figura 35: Variação das perdas consoante a capacidade numa célula com pré-recozimento em função da temperatura de pós-recozimento.....	37
Figura 36: Esquema representativo do filme P3HT: a) <i>edge on</i> e b) <i>face on</i> . Retirado de [14].....	40

Lista de Tabelas

Tabela 1: figuras de mérito com diferentes temperaturas de pós-recozimento.....	25
Tabela 2: figuras de mérito em função do aumento da temperatura de recozimento de uma célula sem pré-recozimento.....	28
Tabela 3: dados das figuras de mérito de uma célula com pré-recozimento	31
Tabela 4: variação da temperatura de recozimento com o valor da mobilidade numa célula com e sem pré-recozimento.....	34
Tabela 5: valores da frequência e do tempo de relaxação com o aumento da temperatura de recozimento numa célula sem e com pré-recozimento. Os circuitos apresentados são os que resultam dos modelos teóricos anteriormente indicados.	38

Capítulo 1: Introdução

1.1 Estado de Arte

Para conseguirmos perceber como e mais importante ainda, o porquê, de serem estudadas as células solares orgânicas, é necessário retroceder alguns anos atrás e perceber como é que estes processos se desencadearam. Tudo começou em 1839 com o cientista Alexandre Becquerel que pela primeira vez descobriu o efeito fotovoltaico, durante a realização de experiências eletroquímicas. No entanto, apenas passado 34 anos, o engenheiro Willoughby Smith e o seu assistente Joseph May descobriram que o semicondutor selenium alterava o seu comportamento, mais especificamente a resistência, quando exposto à luz, o que foi relevante para a energia fotovoltaica. Já em 1876 William Adams e Richard Day descobriram que uma vareta de selenium com elétrodos de platina produzia energia elétrica quando exposta à luz e em 1883 Charles Fritts construiu um pequeno "módulo" de células de selenium com uma área de 30 cm² cuja a eficiência era de aproximadamente 1%. No século seguinte, em 1950 o físico William B. Shockley contribui para a grande explicação do funcionamento da junção p-n, proporcionado até aos dias de hoje, a base do conhecimento dos fundamentos teóricos sobre as células solares [1]. Quatro anos após, investigadores da Bell Labs, descobriram acidentalmente que os díodos de junção p-n criavam uma tensão com a iluminação da sala e pela primeira vez, produziram uma célula solar de silício com eficiência de 6% [2]. Devido ao elevado custo de fabrico das células, estas eram produzidas exclusivamente para aplicações espaciais e em 1958 foi lançado o primeiro satélite no espaço contendo células solares. Com a crise energética do petróleo e de catástrofes como Chernobyl, surgiu a necessidade de criar alternativas, apostando fortemente nas energias renováveis, mais especificamente em painéis fotovoltaicos [3].

Ao longo destes últimos anos foram desenvolvidos diferentes tipos de células solares e foi necessário classificá-las consoante a sua composição, como podemos observar na Figura 1.

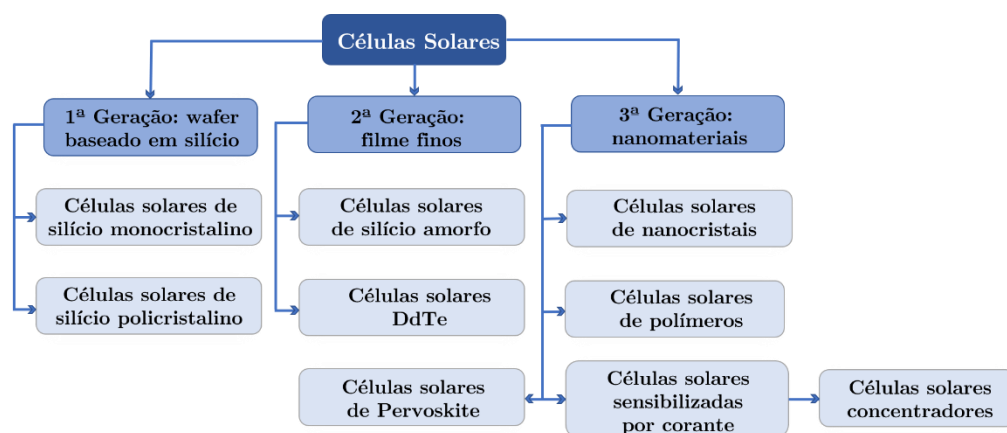


Figura 1: Diagrama das gerações das células fotovoltaicas. Adaptado de [4].

As primeiras células que foram fabricadas caracterizam-se como inorgânicas, uma vez que se baseiam em silício cristalino. Estas células são as que representam uma maior percentagem no mercado, no entanto tem a grande desvantagem de ter um elevado peso, o que pode, em alguns casos, representar um problema na instalação [5].

Já a segunda geração apresenta a vantagem de reduzir a quantidade de materiais usados, uma vez que é baseada no uso de filmes finos de semicondutores. Esta geração tem por base materiais do tipo silício amorfo, CdTe, CIGS entre outras.

Paralelamente ao avanço dos dispositivos fotovoltaicos inorgânicos, surgiram os materiais orgânicos, que pertencem à terceira geração. Esta geração tem sido alvo de bastante interesse devido à sua versatilidade que permite a implementação em várias situações até então impensáveis, sendo bastante atrativas para a aplicação industrial e tecnológica de baixo custo / baixa potência. Além disto, estes materiais permitem a produção de energia elétrica com um impacto ambiental reduzido a um baixo custo. Apesar destas vantagens apresentadas, existe ainda duas grandes desvantagens a ser ultrapassadas, nomeadamente a baixa durabilidade e o baixo rendimento.

Na Figura 2 conseguimos ver a evolução das células solares, desde a sua criação.

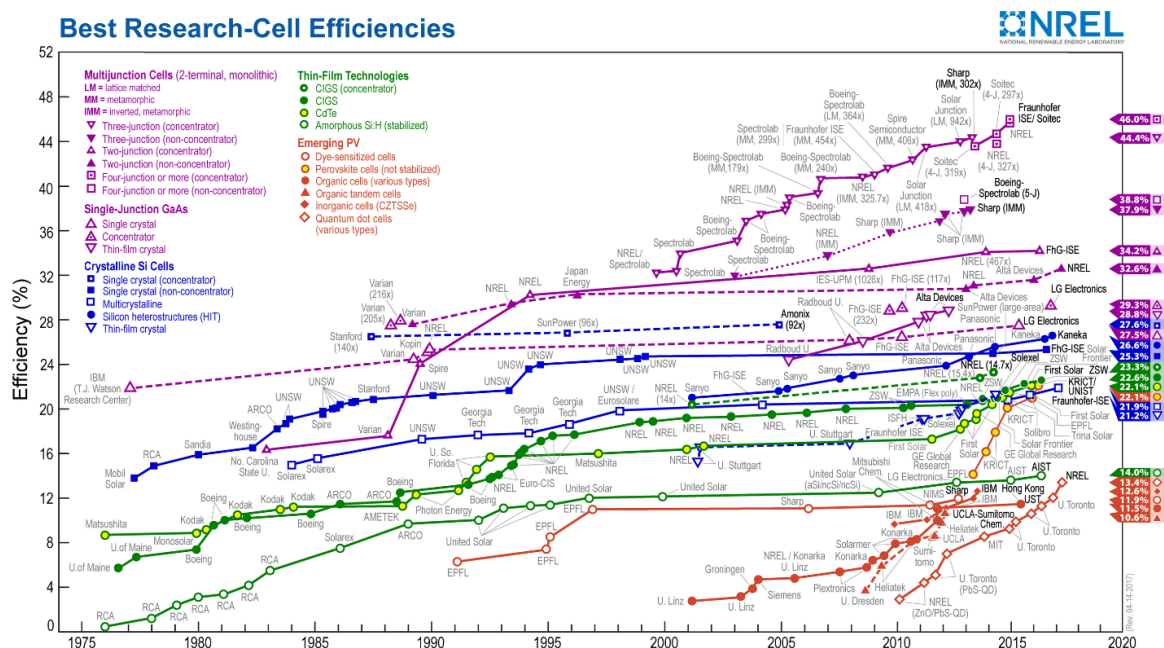


Figura 2: Diagrama das gerações das células fotovoltaicas. Retirado de [6].

1.2. Motivação

Nesta dissertação serão estudadas células solares orgânicas (CSO), que cada vez mais são uma enorme atração pela sua aplicação em *gadgets* e *wearables*. O facto de poderem ser

extremamente flexíveis, possibilita e facilita a aplicação em certos dispositivos [7]. Além disto, as CSO flexíveis permitem a impressão em grande escala, usando grandes áreas em processo em contínuo, como o *Roll-to-Roll*, R2R, (Figura 3) suportado por modelos físicos que otimizam o processo, de forma a ser possível a implementação em aplicações tecnológicas.

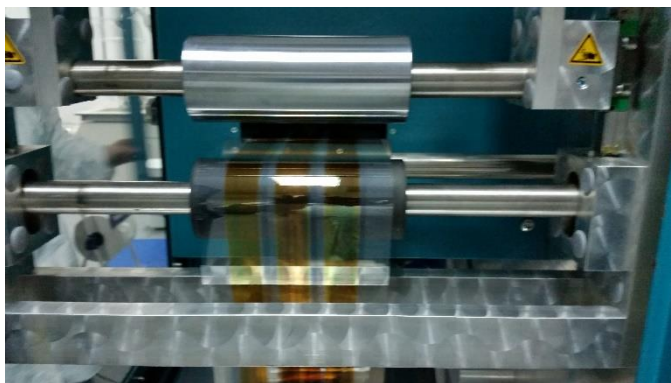


Figura 3: Sistema contínuo R2R, Coatema (testes CSO, UA/CeNTI).

No entanto, há uma necessidade de procura do aumento da eficiência, limitada em parte pelos materiais usados, através de processos físicos e/ou químicos que permitam, de uma forma simples, melhorar as figuras de mérito. Este trabalho foca o processo físico de recozimento térmico, procurando explicar os fenómenos associados às variações das principais figuras de mérito das CSO. Não se pretendeu procurar altas eficiências, mas sim encontrar explicações para os conhecidos efeitos de recozimento nas CSO, numa perspetiva até agora não abordada. Fundamentalmente, foram fabricadas CSO do tipo *bulk-heterojunction* em estrutura direta e estudados consistentemente os efeitos físicos dos recozimentos, recorrendo a técnicas em corrente contínua (dc) e análise de pequenos sinais (*small signal analysis*, ac). O ponto de partida foram estudos anteriores, em CSO otimizadas, e que definiu o procedimento efetuado.

Devido aos elevados custos e processos complexos de produção das células solares inorgânicas, sentiu-se a necessidade de procurar novos materiais e estruturas de dispositivos, para que o fabrico das CS passassem a ser mais economicamente viáveis e sobretudo de mais fácil produção. Assim, na tentativa de resolução deste problema, surgiram as células solares orgânicas com a vantagem de terem um muito baixo custo, de poderem ser flexíveis e de terem uma grande abundância de materiais na natureza. A estas vantagens acresce a facilidade e muito baixo custo comparado de fabrico, no qual tem vindo a melhorar nestes últimos anos. No entanto, apesar do aumento significativo da eficiência ao longo da história dos semicondutores orgânicos, ainda é um problema face à eficiência obtida pelos materiais inorgânicos. Deste modo começou a estudar-se novos métodos de forma a melhorar os processos que correm na camada ativa, visto que é o fator predominante no desempenho das células solares [8].

Assim, nesta sequência surgiram dois fatores fundamentais para o bom desempenho: a escolha do solvente e o tratamento térmico. Além destes dois fatores, a introdução de

aditivos químicos também tem mostrado bons resultados relativamente ao seu desempenho [9][10]. A adição de aditivos é muito usada quando os materiais têm uma baixa energia de banda proibida, *gap*, com uma boa sobreposição com o espectro solar. Nestes casos, o recozimento térmico não oferece mudanças significativas capazes de produzirem uma melhor estrutura do dispositivo. Ao longo dos últimos anos foram obtidos avanços quanto à mistura de solventes com solventes com solubilidades distintas, na qual a incorporação de aditivos num solvente de base representa um método inovador e diferenciador na morfologia da estrutura *bulk heterojunction* [10].

O processo de soluções tornou-se numa opção obrigatória a ter em conta na morfologia do filme, uma vez que permite controlar a separação de fases e a organização molecular durante a evaporação do solvente e do tratamento do filme. Tem, contudo, um inconveniente de exigir um controlo químico apurado. Outra forma de promover a organização molecular é através do recozimento térmico. Relativamente a este processo nas CSO o mesmo pode ser dividido em duas partes: o recozimento por solvente (antes da deposição do eletrodo metálico, também chamado de *pre-annealing*) e recozimento térmico (após a deposição do eletrodo metálico, usualmente chamado de *post-annealing*) [11]. É comum usar estes dois processos no fabrico das CSO, tal como será evidenciado nesta dissertação.

No recozimento há dois parâmetros fundamentais: a temperatura de recozimento e o tempo e ambos fatores dependem dos materiais semicondutores orgânicos que se usam bem como do fabricante (síntese química), uma vez que o mesmo material de diferentes fabricantes (e por vezes do mesmo, mas de diferentes lotes - *batches*) pode oferecer resultados diferentes.

No fabrico das CSO existem vários entraves ao seu bom desempenho e as várias causas passam pela absorção incompleta da luz incidente devido a efeitos óticos da estrutura e à recombinação não-radiativa de portadores fotogerados. Esta última fase ocorre quando cargas livres, que devido a níveis de energia que atuam como *traps*, voltam a recombinar antes de serem transportadas até aos eletrodos, provocando a perdas de transporte (corrente elétrica) e à queda de tensão (potencial de saída). Para colmatar estas falhas, há vários procedimentos a ter em conta desde os processos de fabrico, do processamento e à escolha da arquitetura dos dispositivos [12].

O primeiro estudo sobre o recozimento dos materiais mais empregues em CSO (P3HT:PCBM) foi publicado em 2002 por Schilinsky et al, e no ano seguinte Padinger *et al* demonstrou que se obtinha uma melhor morfologia quando se recozia as CSO [13][14]. Em paralelo, Kim *et al* mostrou uma forte dependência no desempenho do P3HT:PCBM relativamente à regioregularidade do P3HT, chegando à conclusão que quanto maior fosse a regioregularidade do polímero maior seria o seu desempenho. Já os investigadores Schilinsky *et al* contribuíram com a descoberta da importância da massa molecular, pois quanto maior fosse, maior seria a eficiência da célula [14]. Isto devia essencialmente ao aumento da densidade de corrente em curto-circuito que foi provocado pelo aumento da mobilidade [15]. Tem assim existido, uma grande tentativa de conjugar o conhecimento relativo à estrutura molecular com os processos de recozimento.

Esta técnica de recozimento é apenas bem sucedida quando a célula atinge uma temperatura superior à temperatura vítrea. Este valor é muito importante, uma vez que corresponde ao menor limite possível do intervalo do tratamento térmico e por este motivo só a temperaturas superiores ocorre o rearranjo estrutural molecular [16]. O rearranjo da molécula pode ser feito através do pré-recozimento e/ou do pós-recozimento antes e depois da deposição do cátodo, respetivamente, como já foi referido.

Contudo, uma grande disparidade de resultados tem mostrado que estes processos de recozimento são ainda algo de difícil compreensão.

Capítulo 2: Princípio de células solares

2.1 Células Solares

Para conseguirmos perceber o funcionamento de uma célula solar é fundamental percebermos como esta opera e quais as suas propriedades.

Nesta secção iremos abordar de uma forma sucinta este processo. Vejamos antes, de forma resumida, as estruturas de bandas de energia dos semicondutores orgânicos.

2.1.1 Estrutura de Bandas de energia

A estrutura de bandas de energia está relacionada com as ligações existentes dos átomos de determinados semicondutores, que no caso dos orgânicos são constituídos essencialmente por uma estrutura de carbono, contendo ligações carbono-carbono simples e dupla de forma alternada, ao qual se dá o nome de sistema conjugado.

Cada átomo de carbono tem a distribuição eletrónica de $1s^2 2s^2 2p^2$ com quatro eletrões de valência e apresenta ligações σ e π . Quando duas orbitais s se sobrepõem há a formação de uma orbital molecular σ com uma geometria cilíndrica alongada, enquanto que na sobreposição das orbitais p há a formação de dois tipos de orbitais moleculares. As orbitais p que se sobrepõem de lado a lado dão origem a orbitais moleculares π e no caso em que se sobrepõem de topo há a formação de orbitais σ . Estas últimas orbitais tem uma ligação mais forte que a ligação π .

As ligações σ são ligações simples formadas pelas orbitais sp^2 e a sobreposição das orbitais atómicas p_z originam orbitais moleculares ligantes π e antiligantes π^* , como demonstrado na Figura 4 a). É de salientar a existência de três orbitais sp^2 com ângulo de 120° entre si.

Na hibridização do tipo sp^2 temos presente três ligações σ com os átomos vizinhos e uma ligação π , como podemos verificar na Figura 4 b) [17].

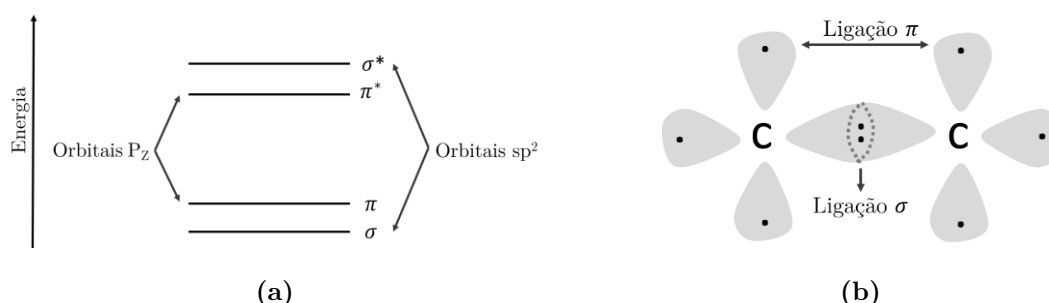


Figura 4: Esquema ilustrativo a) do átomo de carbono e respetivas ligações com os átomos vizinhos na nuvem eletrónica e b) dos níveis de energia dos níveis ligantes e antiligantes.

As orbitais moleculares ligantes π são ligações de menor energia formando estados de energia ocupados (o de mais alta energia designa-se por HOMO - *highest occupied molecular orbital*), enquanto que as orbitais antiligantes π^* têm maior energia, estando normalmente desocupadas (a de mais baixa energia designa-se por LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*).

As orbitais σ (usualmente no plano molecular) garantem a formação da molécula e são constituídas por níveis de energia não acessíveis a cargas elétricas livres. Estes níveis estão compreendidos entre os níveis HOMO e LUMO e formam a tradicional (equivalente aos semicondutores inorgânicos) banda de energias proibida ou *band-gap*.

2.1.2 Junção P-N

As junções p-n são de grande importância, tanto a nível de aplicações eletrónicas modernas como na compreensão física de dispositivos baseados em semicondutores em geral. Esta junção, como o próprio nome indica, consiste numa junção de dois materiais semicondutores de dois tipos diferentes: tipo-p e tipo-n. No tipo-p, o material está dopado com uma concentração de aceitadores, enquanto que no tipo-n, o material está dopado com uma concentração de dadores, o que provoca uma elevada concentração de buracos livres na região do tipo-p e uma elevada concentração de eletrões livres na região tipo-n. À interface da proximidade da região correspondente à junção destes dois lados é designada por região de depleção, também conhecida por região espacial de carga, resultante do equilíbrio do nível de Fermi quando ambos os materiais se juntam (Figura 5).

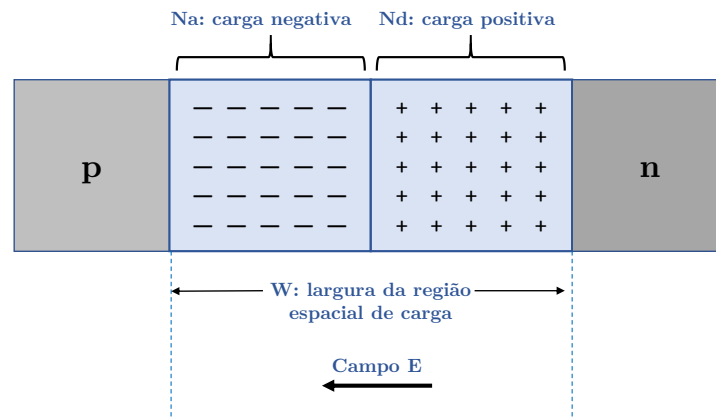


Figura 5: Esquema ilustrativo da junção p-n.

Correntes de difusão resultam da diferença entre as densidades de portadores de carga em cada um dos lados da junção. A teoria básica das características de tensão atual das junções p-n foi estabelecida por Shockley [18].

2.2 Células Solares Orgânicas

Relativamente às células solares orgânicas o processo de funcionamento é ligeiramente diferente face às inorgânicas, embora o conceito dador-aceitado (p-n) seja o mesmo. Usualmente, o dador tem uma baixa constante dielétrica favorecendo a geração de excitões (voltaremos ao assunto mais adiante) que por sua vez se dissociam na interface dador-aceitador. O dador é caracterizado essencialmente através do elevado potencial de ionização, I_p , que corresponde à energia necessária para remover um eletrão do nível HOMO para o vácuo (carga “livre”), enquanto que o aceitador tem uma elevada afinidade eletrónica, E_A , que representa a capacidade que o material possui para aceitar eletrões. Assim, no geral, o dador corresponde ao menor valor de I_p e consequentemente o aceitador corresponde ao maior valor da afinidade eletrónica, E_A [19].

A afinidade eletrónica é frequentemente designada pela diferença do nível LUMO relativamente ao vácuo, como se pode verificar na Figura 6 a) [14]. Na Figura 6 b) temos um esquema simplista onde estão representadas as funções de trabalho dos elétrodo bem como a diferença dos desvios energéticos do dador e aceitador.

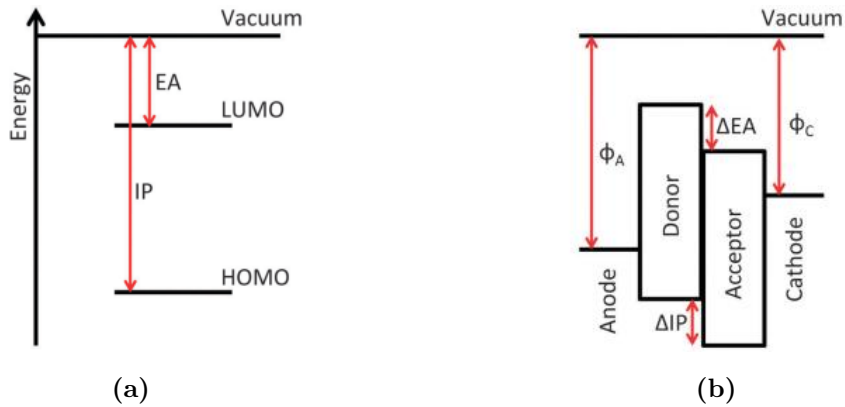


Figura 6: Diagrama do esquema de níveis de energia: a) num semiconductor orgânico e b) numa heterojunção. Retirado de [14].

Para uma boa eficiência de captura de carga, as funções de trabalho do ânodo e do cátodo devem corresponder ao nível HOMO do dador e ao nível LUMO do aceitador, respetivamente [20], garantindo que não existem acentuadas barreiras de potencial.

2.2.1 Estrutura *Bulk-heterojunction*

No processo de funcionamento de uma célula solar, existem várias etapas importantes, uma vez que todas contribuem de alguma forma para o melhor desempenho na célula. No entanto existem etapas que se destacam e que como tal é necessário ter uma maior atenção e um

maior cuidado na sua influência. De forma similar, a estrutura do dispositivo desempenha um papel crucial no bom desempenho.

A camada ativa é uma parte fundamental para o bom funcionamento da célula e por isso mesmo é muito importante estudar e perceber a sua estrutura. Existem diversas maneiras de formar a camada ativa numa CSO, na qual se destacam três grandes conceitos. A que apareceu inicialmente foi a estrutura representada na Figura 7 a) que representa a estrutura monocamada. Como esta estrutura não era eficiente e apresentava muitas falhas, incidiu-se na convencional estrutura p-n que está representada na Figura 7 b) designada por estrutura bicamada. Esta estrutura já oferecia uma maior eficiência, uma vez que tínhamos uma camada dadora, e outra camada aceitadora, que eram responsáveis por transportar as cargas positivas e negativas até aos elétrodos respetivos. No entanto, apesar desta estrutura oferecer um maior desempenho, ainda apresentava muitas dificuldades no transporte de carga, uma vez que a distância que as cargas tinham de percorrer era muito grande para os pequenos comprimentos de difusão das cargas elétricas nos semicondutores orgânicos. Assim, surgiu a estrutura *bulk-heterojunction*, BHJ, usualmente empregue em CSO poliméricas e que é usada neste trabalho, Figura 7 c).

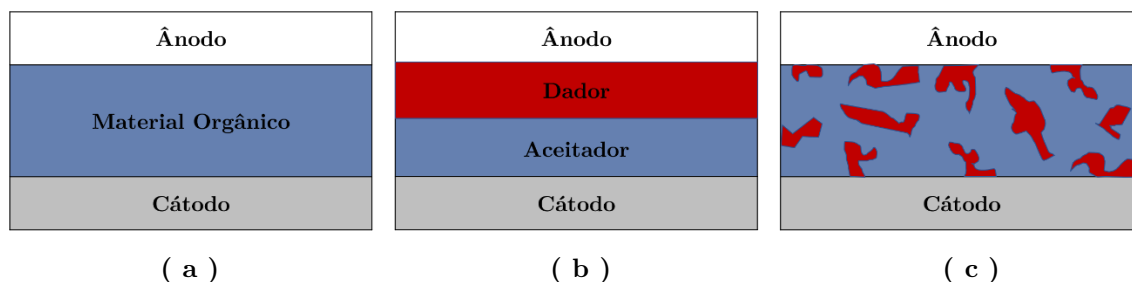


Figura 7: Estrutura das CSO: a) monocamada, b) bicamada e c) bulk-heterojunction.

Esta estrutura veio otimizar e tentar solucionar grande parte dos problemas que as outras estruturas apresentavam, nomeadamente na recombinação do excitão (um problema resultante dos pequenos comprimentos de difusão) e aumentando a região de separação de carga, através de uma extensa área de interface D-A [21]. Esta arquitetura possibilitou a criação de uma alta densidade de interfaces dador/aceitador aleatórias, facilitando a separação de carga e o transporte das cargas elétricas até a interface de contacto [2].

A estrutura *bulk heterojunction* tem assim em consideração o baixo comprimento de difusão dos excitões e a espessura necessária para ocorrer a absorção da luz permitindo assim obter valores de corrente de curto circuito superiores quando comparado com estruturas que estão representadas na Figura 7 a) e Figura 7 b) [22].

Por sua vez, a morfologia da camada ativa é um dos parâmetros que influenciam a eficiência da célula [23] dada a sua correlação com o transporte de carga elétrica e recombinação.

2.2.2 Processos físicos na camada ativa

Quando estamos a analisar as células orgânicas há várias etapas a ter em consideração na camada ativa que alteram a eficiência, nomeadamente a geração de carga, a recombinação e o transporte [24].

Através da absorção da radiação solar no elétrodo transparente ITO/PEDOT:PSS há uma interação entre os fótons e os eletrões provocando a transição do eletrão do nível HOMO para o nível LUMO, originando um buraco no nível HOMO do dador (tipicamente um polímero), como se pode ver na Figura 8 a). Nesta etapa há a criação de um par eletrão-buraco com *spin* oposto ligado por atração colombiana, ao qual se dá o nome de excitão, Figura 8 b) [25].

Após a formação do excitão, este difunde na interface D-A. Numa primeira fase é criado um estado de transporte de carga, CTS (*charge transfer state*) e numa segunda fase são geradas cargas livres no qual os eletrões deslocam-se até ao aceitador. Quando o excitão se aproxima da interface dador/aceitador na presença de um campo elétrico há a forte possibilidade de interação com essa interface provocando a dissociação do excitão em cargas positivas e negativas, Figura 8 c).

Após ter ocorrido a dissociação do excitão as cargas deslocam-se até aos elétrodos, Figura 8 d) através dos materiais dador e aceitador (este último tipicamente uma nanoestrutura de carbono) com a condição da função de trabalho do cátodo ser inferior ao nível LUMO do aceitador e a função de trabalho do ânodo ser superior ao nível HOMO do dador (em condições ideais). Os eletrões viajam para o elétrodo de menor função de trabalho, o cátodo, e os buracos até ao elétrodo de maior função de trabalho, o ânodo.

No entanto é de salientar que nem todas as cargas conseguem alcançar os elétrodos devido à existência de níveis de energia (de origem fundamentalmente estrutural) que funcionando como *traps* e existentes na camada ativa, afetam o transporte de carga facilitando a recombinação das cargas livres. O transporte de carga é efetuado através de interações intra e intermoleculares (*hopping*) ao longo das orbitais moleculares até chegarem à interface semicondutor orgânico-elétrodo, como é demonstrado na Figura 8 d).

De forma a compensar a baixa mobilidade dos portadores provocada pela existência de *traps* e de defeitos nas cadeias moleculares é necessário como referido que $E_{Fermi}^{cátodo} < E_{LUMO}^{aceitador}$ e $E_{Fermi}^{ânodo} > E_{HOMO}^{dador}$. Contudo numa situação ideal estas condições nem sempre são fáceis de se obter, levando a que seja usual otimizar as funções de trabalho dos elétrodos, recorrendo a metais/polímeros condutores ou dielétricos. Quanto maior a diferença destas energias mais facilmente os eletrões e os buracos são coletados nos respetivos elétrodos.

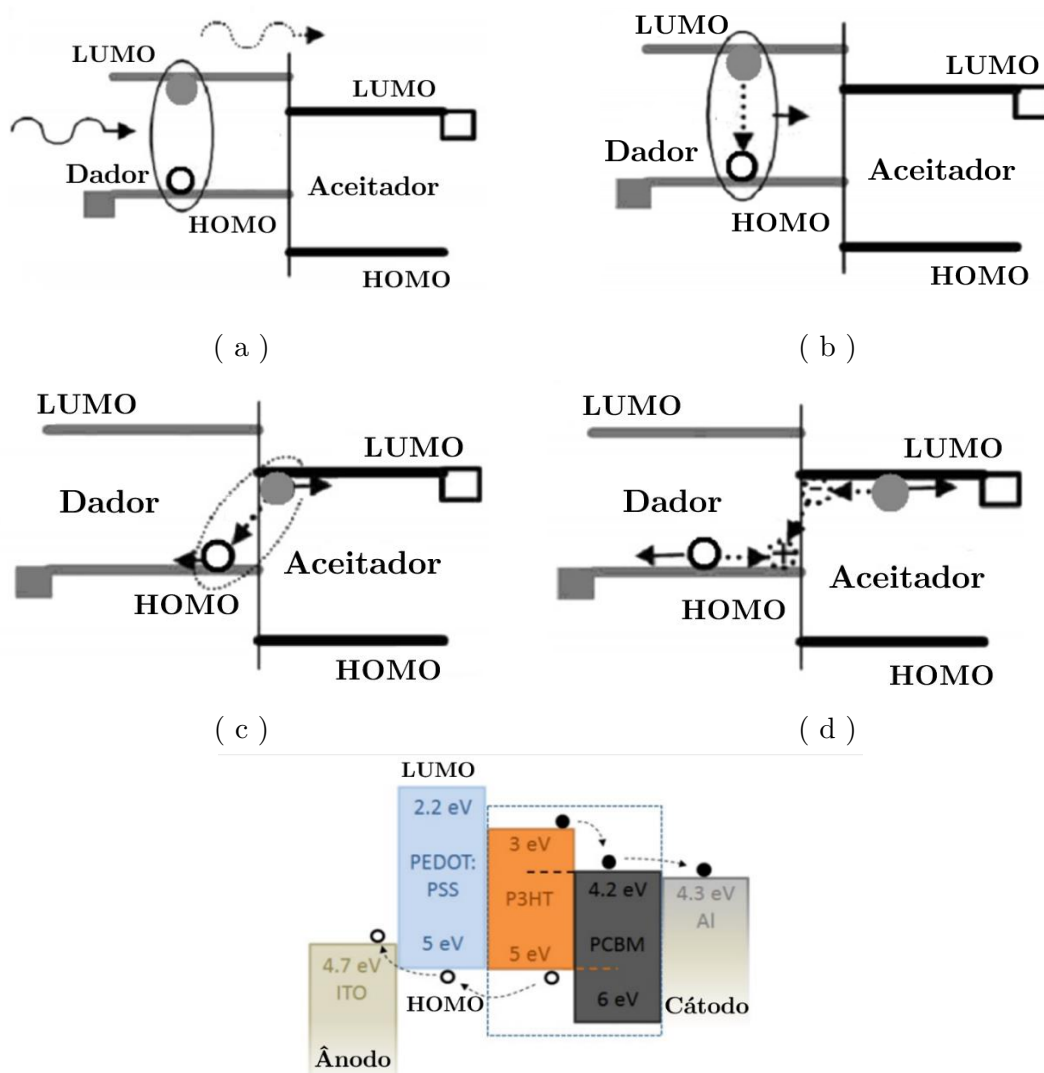


Figura 8: Processos efetuados na camada ativa: a) geração do excitão pela absorção do fóton, b) difusão do excitão na heterojunção, c) dissociação do excitão em portadores de carga livre e d) transporte dos portadores para os elétrodos, e) transporte de carga através de *hopping*. Retirado de [26] e adaptado de [27].

Capítulo 3: Caraterização das CSO

3.1 Condições Padrão

De modo a que seja possível aferir as figuras de mérito das células solares, foi definido um conjunto de condições *standard* relacionadas com a distribuição espectral da radiação solar, designado por condições padrão. Da radiação solar que passa pela atmosfera, apenas parte dela é absorvida.

A absorção desta radiação depende da espessura de massa de ar, AM, que a radiação consegue atravessar pela atmosfera até à superfície terrestre. Este valor depende da altitude e do ângulo em relação ao zénite e pode ser obtido através da expressão (1), onde L representa a distância percorrida pela radiação solar na atmosfera quando o sol se encontra na posição zénite e L_0 a distância percorrida pela radiação na atmosfera em função da inclinação do sol relativamente ao zénite.

$$AM = \frac{L}{L_0} = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (1)$$

As condições *standard* mais utilizadas são as correspondentes às condições AM 1.5 com a intensidade de 1000 W/m^2 e com um ângulo de 48.2° relativamente ao zénite a uma temperatura ambiente de 25°C , Figura 9 [28]. À semelhança destas condições ainda existem as condições AM 0 que representam o espectro solar fora da atmosfera e AM 1 que indica o espectro da radiação solar segundo uma incidência normal à superfície [22].

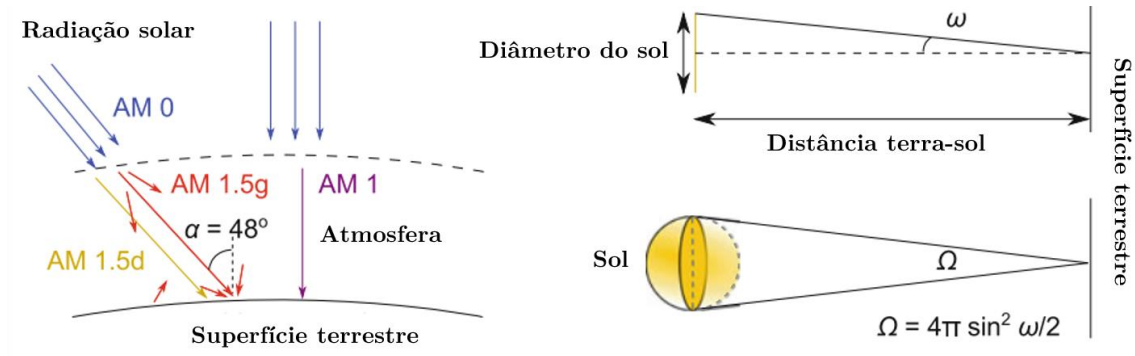


Figura 9: Representação esquemática dos diferentes coeficientes de massa de ar em relação à posição do sol. Adaptado de [29].

Um aspeto interessante nas CSO, relaciona-se com o fato de, atendendo aos altos coeficientes de absorção dos polímeros e às muito finas camadas ativas ($100 - 150 \text{ nm}$), a inclinação da radiação solar é praticamente irrelevante para as CSO.

3.2 Figuras de Mérito

Existem vários parâmetros que são fundamentais para determinar o funcionamento da célula solar, ao qual são designados por figuras de mérito. Através do gráfico da curva corrente elétrica - potencial (I-V) de uma CSO representado na Figura 10 consegue-se extrair informações relevantes para a sua caracterização.

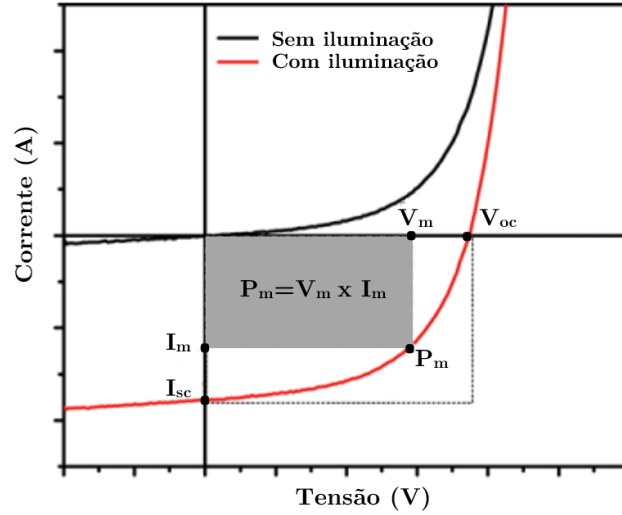


Figura 10: Gráfico representativo da curva I-V de uma célula solar orgânica. Adaptado de [30].

Quando a tensão no gráfico é nula e está exposta a iluminação solar, a CS encontra-se em curto circuito (*short circuit*) sendo a corrente designada por I_{sc} . O valor deste parâmetro varia (para além da fotocorrente gerada) com as recombinações eletrão-buraco que ocorrem na camada ativa. No caso em que a corrente é nula, a tensão está em circuito aberto (*open circuit*) representada por V_{oc} . Este parâmetro teoricamente é calculado pela equação (2) onde n_e e n_h representam a densidade de eletrões e buracos, respetivamente, N_c corresponde à função densidade de estados efetiva na banda de condução e K_B a constante de Boltzman.

$$V_{oc} \approx E_{LUMO} - E_{HOMO} - \frac{K_B}{e} \ln \left(\frac{n_e n_h}{N_c^2} \right) \quad (2)$$

No entanto é muito usual encontrar na literatura a equação anterior descrita pela equação empírica (3), uma vez que o terceiro termo corresponde aproximadamente a um valor entre 0.3 V e 0.6 V [31]. O V_{oc} varia também consoante as funções de trabalho do cátodo e do ânodo (mais precisamente entre os níveis HOMO do dador e LUMO do aceitador, embora se suponha que as barreiras de potencial nos elétrodos sejam praticamente nulas, o que não é inteiramente verdade).

$$V_{oc} \approx E_{LUMO} - E_{HOMO} - A \quad (A, \text{entre } 0.3V \text{ e } 0.6V) \quad (3)$$

A potência elétrica máxima fornecida pela célula, P_{\max} , corresponde ao ponto da curva característica em que a célula funciona à máxima potência obtida através do produto da tensão e da intensidade de corrente, de forma a que seja o maior possível. O valor é calculado através da equação (4).

$$\frac{\partial(IV)}{\partial V} = 0 \quad (4)$$

O *fill factor*, FF, é um parâmetro de desempenho (ou preenchimento) que descreve a razão entre a potencia máxima obtida e o máximo teórico da célula e é calculado pela equação (5) [32].

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{OC} * I_{SC}} \quad (5)$$

A eficiência da célula solar, também designada por PCE “*Power Conversion Efficiency*” é dado pela equação (6) [33]. Este valor é influenciado por todas as outras figuras de mérito que naturalmente dependem dos materiais e da estrutura da CS [34].

$$\eta = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{in}} \quad (6)$$

3.3 Circuito Equivalente

As curvas características I-V de uma CSO podem ser representadas através de um circuito equivalente que é comum à generalidade das células solares (embora com alguns ajustes específicos). Num dispositivo ideal, não ocorrem perdas e conseqüentemente a única corrente existente é a corrente do díodo e da fotocorrente.

O circuito equivalente genérico para as CSO está representado na Figura 11.

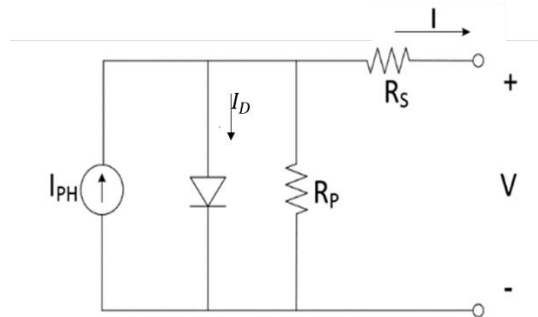


Figura 11: Circuito equivalente em condições com incidência de radiação.

A corrente total no circuito passa a ser dada pela soma das correntes do díodo, da resistência em paralelo e por fim da resistência em série, representadas na equação (7).

Para o bom funcionamento da CSO a resistência em paralelo deve tender para infinito, enquanto que a resistência em serie deve tender para zero. R_s representa a resistência elétrica pura entre contatos enquanto que R_p tem um significado físico relevante na medida em que pretende contabilizar as perdas de carga livre através da recombinação.

$$I = -I_{PH} + I_D + I_{RP} \quad (7)$$

Analisando o circuito pelas leis de kirchhoff, chegamos às equações (8), (9), (10) e (11).

$$I_{PH} = I_D + I_{RP} \quad (8)$$

$$V - V_{RP} - V_{RS} = 0 \quad (9)$$

$$V - V_D - V_{RS} = 0 \quad (10)$$

$$V_D = V - V_{RS} \quad (11)$$

Onde $V_{RS} = IR_s$.

Substituindo a equação (7) pelas equações anteriores obtém-se a equação final, equação (12).

$$I = -I_{PH} + I_{sat} \left[\exp \left(e \frac{V - IR_s}{nK_B T} \right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} \quad (12)$$

Em que I_{sat} é a corrente de saturação do díodo, e a carga eletrónica, K_B a contante de Boltzman, T a temperatura e n o fator de idealidade (quanto mais próximo da unidade mais ideal é o díodo – para materiais orgânicos o afastamento é acentuado, podendo-se encontrar valores para n da ordem de 5 – 9). I_{PH} descreve a corrente fotogerada pela absorção de fotões [35].

A partir dos pontos experimentais obtidos pelas curvas I-V efetuou-se a modelação teórica usando um *script* em Matlab com o intuito de se obter parâmetros físicos inerentes aos dispositivos produzidos. A extração de alguns parâmetros é efetuada inicialmente através de ajustes a regiões específicas de interesse nos gráficos obtidos (I_{SC} , V_{OC} , P_{max} , FF). Estes valores são posteriormente comparados aos obtidos a partir da simulação efetuada.

O ajuste aos valores experimentais foi efetuado utilizando as equações do circuito equivalente real. O algoritmo implementado para o ajuste foi um algoritmo genético (evolutivo) por forma a procurar o melhor ajuste aos pontos experimentais utilizando as equações típicas para modelar dispositivos fotovoltaicos de acordo com as condições *dark* e *light*.

3.4 Bulk Limit Space

Nos dispositivos eletrónicos orgânicos, o *bulk* do semiconductor desempenha uma função fundamental na determinação do transporte elétrico. Usualmente, os dispositivos estão

eletricamente condicionados por dois limites distintos: *space charge limited current*, *SCLC* que é uma condução limitada pelo *bulk*, e na condução limitada por injeção de carga, *injection limited conduction* (ILC) [36]. A região SCLC indica um limite eletrostático essencial na compreensão das propriedades elétricas dos dispositivos, como a mobilidade dos elétrons e dos buracos e indiretamente da geração/recombinação do excitão. Assim, é fundamental perceber o efeito SCLC a fim de melhorar a eficiência [37]. É de salientar que este efeito é modulado consoante a existência de níveis de energia que funcionam como *traps* para as cargas elétricas [38].

Numa junção metal-semicondutor com uma polarização direta, o semicondutor pode ser considerado como uma resistência e a corrente elétrica é dada pela equação (13), onde A representa a área de contacto, n indica o número de portadores, μ indica a mobilidade da carga, V a tensão externa e por fim d representa a espessura do semicondutor.

$$I = Aqn\mu \frac{V}{d} \quad (13)$$

Neste caso estamos perante o regime ohmico onde $I \propto V$ e apenas é observado para tensões aplicadas relativamente baixas [38][39].

Contudo, quanto maior a tensão aplicada, maior é o número de cargas injetadas no semicondutor. Quando um dos elétrodos do dispositivo injeta mais portadores de carga que o outro, a densidade de portadores de carga é alterada dentro do semicondutor, formando assim regiões espaciais de carga. Na situação em que os pares eletrão-buraco são uniformemente gerados o transporte de carga é desequilibrado. Assim e porque normalmente, quando o comprimento de difusão dos elétrons é superior há uma acumulação de buracos, provocando um campo não uniforme, aumentando na região próxima do ânodo e aumentando a extração de buracos. Por consequente, o campo elétrico diminui na região próxima do cátodo, diminuindo a extração de elétrons. Com a acumulação de buracos há uma acumulação de carga espacial positiva. No entanto existe um limite eletrostático que é atingido quando a fotocorrente gerada nessa região é igual á corrente limitada da carga espacial [24]. Este limite está relacionado com a lei de Mott-Gurney, equação (14), considerando que a mobilidade de carga é independente do campo elétrico (embora não sendo correto, a aproximação é realista para a maior parte dos semicondutores orgânicos em CSO).

$$I = \frac{9}{8} A \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (14)$$

A transição da condução ohmica para a lei de Mott-Gurney deve ocorrer quando o potencial aplicado aumenta. Este potencial pode ser obtido através da equação (15).

$$V_{\Omega} = \frac{8qnd^2}{9\epsilon} \quad (15)$$

As diferenças morfológicas ao nível molecular causadas pelo crescimento e fabrico do dispositivo causam defeitos estruturais que influenciam o transporte de carga. Estes defeitos

podem influenciar o transporte de carga, quando os níveis de energia estão próximos do nível de energia Fermi, designados por níveis *shallow*. Nesta situação o modelo da corrente elétrica passa a ser descrito pela equação Child-Langmuir, equação (16), no qual $\mu\theta_0$ representa a mobilidade efetiva (sendo θ_0 a razão de diminuição da mobilidade devido à existência de *traps*) [38].

$$I = \frac{9}{8} A \epsilon \mu \theta_0 \frac{V^2}{d^3} \quad (16)$$

Assim, é possível, neste regime, determinar a mobilidade efetiva dos portadores a partir da curva característica I-V [40].

À medida que o potencial aumenta, os níveis *shallow* são ocupados, não influenciando o fluxo da corrente total. Quando isto acontece há um regime de saturação com um drástico aumento da corrente elétrica.

Assim que é reestabelecido o equilíbrio, a corrente volta a depender numa variação quadrática, uma vez que todos os níveis *shallow* estão ocupados, como podemos ver na Figura 12 a).

Quando a energia do nível da *trap* se situa longe do nível de Fermi estamos perante um nível *deep*, Figura 12 b). O comportamento I-V mostra, logo depois do regime ohmico, uma transição para uma dependência do tipo $I \propto V^m$ onde $m > 2$.

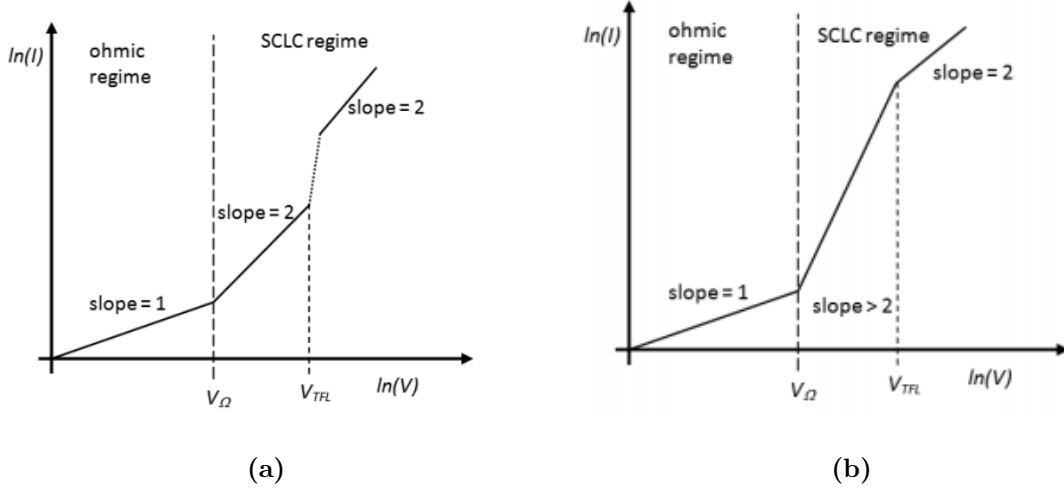


Figura 12: Dependência esperada nos gráficos $\log I - \log V$ para dois modelos: a) SLC puro ou um *shallow trap* e b) SLC deep traps. Retirado de [38].

Na distribuição exponencial dos níveis *deep trap* e tendo em consideração uma vez mais a mobilidade de carga independente do campo elétrico, a corrente elétrica é dada pela equação (17) em que $m = \frac{T_t}{T}$ com $m > 1$ [38].

$$I = A n \mu q^{1-m} \left[\frac{2m+1}{m+1} \right]^{m+1} \left[\frac{m \epsilon}{(m+1) n_{t0}} \right]^m \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (17)$$

O termo $E_t = \frac{kT}{q}$ corresponde à energia da distribuição de estados das *traps* que pode ser obtido a partir da dependência da temperatura e de m . Uma vez atingido o equilíbrio a corrente elétrica volta a estar na relação $I \propto V^2$, visto que todos os níveis estão ocupados.

É expectável que após o regime ohmico a baixas tensões aplicadas, a corrente aumenta numa dependência de supra-quadrática na situação em que $V > V_\Omega$. Assim como nos *shallow traps*, à medida que a tensão aplicada se aproxima de V_{TFL} os deep traps ficam ocupados provocando uma dependência quadrática no gráfico da tensão em função da corrente.

3.5 Espetroscopia de Admitância

A espectroscopia de impedância é uma técnica que fornece informações importantes sobre os processos elétricos que representam o desempenho do dispositivo semiconductor em geral e da célula solar orgânica em particular [7].

A resposta de um dispositivo a um estímulo elétrico alternado, é condicionada pelo transporte de carga elétrica (resistência) e pela acumulação da carga elétrica (capacidade). Ambas, dependem dos níveis de energia eletricamente ativos no dispositivo (bem como das barreiras de potencial) incluindo os níveis que atuam como *traps*. Com um estímulo elétrico que seja simétrico em relação ao potencial *dc* (pequenas amplitudes – *small signal*) é possível extrair informação da natureza física dos processos de transporte e/ou injeção de carga num semiconductor, recorrendo a uma representação simples de um sistema elétrico com um condensador e uma resistência em série. Experimentalmente, variando a frequência (espectroscopia de admitância ou impedância), é então possível medir a capacidade e a condutância (alternativamente os módulos real e imaginário da admitância) cujas variações são específicas dos processos envolvidos na injeção / transporte de carga.

Os processos físicos associados à perda da capacidade e aumento da condutância (relaxação) podem ser modulados em termos de um circuito paralelo, onde a variação da capacidade e da condutância são dependentes da frequência, como observado experimentalmente. Destas relaxações, podemos estimar o tempo de relaxação, $\tau = RC$, que é uma característica do processo.

O espectro da admitância de um dispositivo pode ser modelado através de um circuito equivalente, com a capacidade, C_p , e uma resistência em paralelo, R_p , ou por vezes designada por perdas, *loss* L_p , dependendo de uma frequência ω , como se pode ver nas equações (18), (19) e (20).

$$C_p(\omega) = \left(\frac{1}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right) C \quad (18)$$

$$R_p(\omega) = \left(\frac{\omega^2 \tau^2 + 1}{\omega^2 \tau^2} \right) R \quad (19)$$

$$L_p(\omega) = \left(\frac{\omega\tau}{\omega^2\tau^2 + 1} \right) C \quad (20)$$

É importante referir que as perdas têm o valor máximo para uma frequência tal que $\omega_{max} = \frac{1}{\tau}$ onde o valor médio das perdas e da capacidade é metade da capacidade.

A capacidade pode ser representada de diversas formas como vemos na Figura 13, através da relação de capacidade com a frequência, ou pelo gráfico Cole-Cole que nos dá a relação entre L_p e C_p ou ainda pela tangente das perdas, $\tan \delta = \frac{\omega}{\omega_{max}}$.

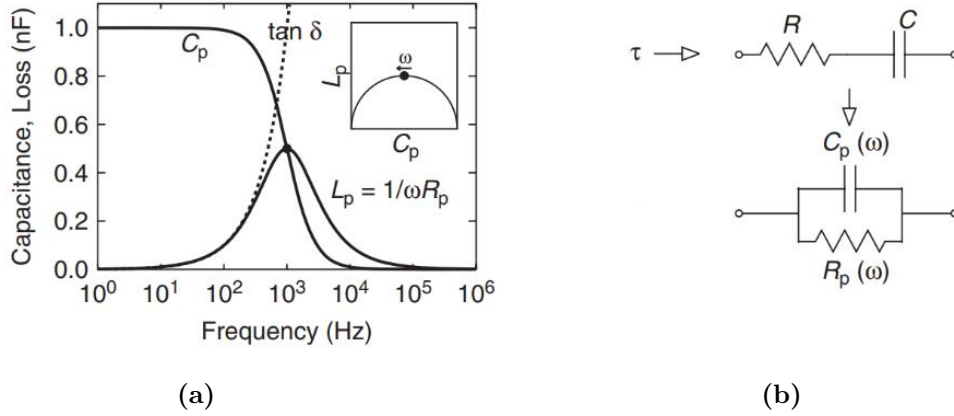


Figura 13: a) Gráfico da capacidade em função da frequência e gráfico Cole-Cole e b) circuito equivalente. Retirado de [41].

Por vezes podemos estar presentes num processo duplo de Maxwell-Wagner, com dois tempos de relaxação e consequentemente duas resistências e dois condensadores, como podemos ver na Figura 14. Aos dois tempos de relaxação, corresponderão dois processos físicos teoricamente distintos.

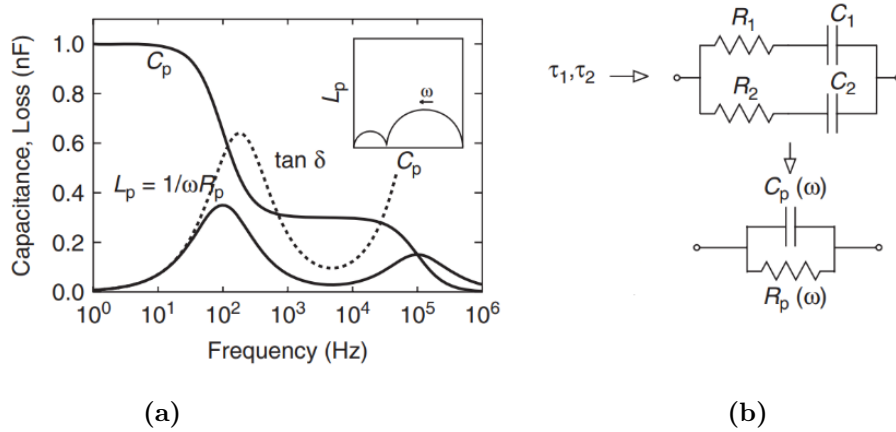


Figura 14: a) Gráfico da capacidade em função da frequência num processo duplo de Maxwell-Wagner e gráfico Cole-Cole, b) circuito equivalente respetivo. Retirado de [41].

No caso de termos uma barreira Schottky, teremos um sistema com uma interface retificadora com uma região de depleção a que se adiciona uma região *bulk* do semiconductor, onde cada um tem o seu próprio circuito, como podemos observar na Figura 15.

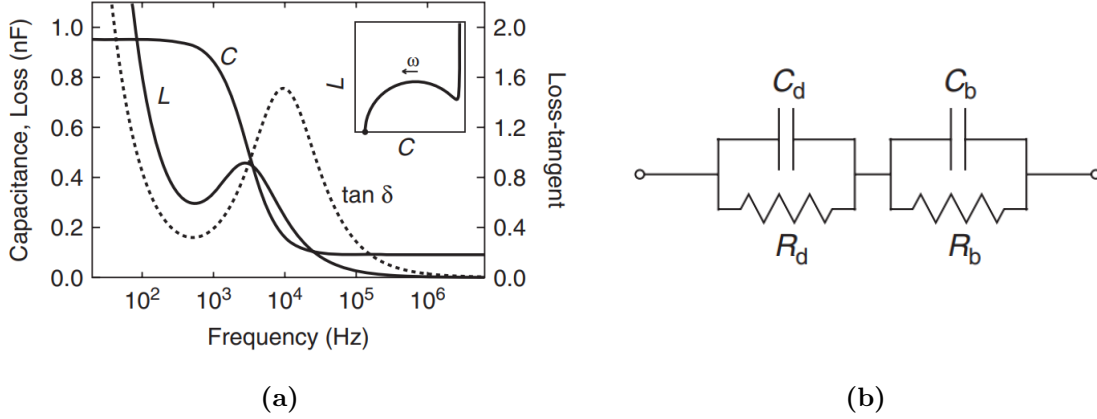


Figura 15: a) Gráfico da capacidade em função da frequência numa barreira de Schottky e gráfico Cole-Cole, b) circuito equivalente respetivo. Retirado de [41].

Analisando a Figura 15, verifica-se que para baixas frequências a capacidade é praticamente igual à capacidade da depleção e a resistência igual à resistência total, enquanto que para altas frequências, a capacidade aproxima-se do valor da capacidade geométrica e a resistência igual à resistência de depleção quando $R_d \gg R_b$ e $C_d \gg C_b$.

Sistemas mais complexos são frequentemente observados implicando circuitos equivalentes distintos (e eventualmente com outros elementos elétricos). Contudo, nos dispositivos simples de CSO do tipo BHJ com uma única camada ativa, os modelos anteriores são usualmente suficientes para explicar os resultados. É geralmente aceite que nas CSO-BHJ, todos os processos de relaxação a frequências médias-altas (< 1 MHz) estão associados a recombinações no *bulk* e eventualmente a barreiras Schottky, enquanto que a muito altas frequências (> 1 MHz) é por vezes possível observar uma muito pequena relaxação que se associa ao transporte puro no *bulk*.

Capítulo 4: Procedimento Laboratorial

Neste capítulo são descritos os materiais que foram escolhidos para as CSOs especificando as suas características de interesse. São ainda descritos os métodos que se usaram para a preparação das CSOs, descrevendo todos os passos relevantes.

4.1 Materiais

Para o ânodo, foi usado o óxido de índio dopado com estanho, ou ITO (*Indium Tin Oxide*) com resistividade de folha da ordem de $30 - 60 \Omega\text{m}$ [42].

De forma a diminuir a barreira de potencial entre o ITO e o nível HOMO do polímero (auxiliando a captura de buracos e bloqueando os eletrões) foi usado uma fina camada de PEDOT:PSS [30][43]. Este material, Poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) é constituído por PEDOT, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), e por PSS, Poly(styrenesulfonic acid), e tem a estrutura química representada na Figura 16 [17]. O PEDOT:PSS apresenta ainda uma elevada condutividade e transparência [44].

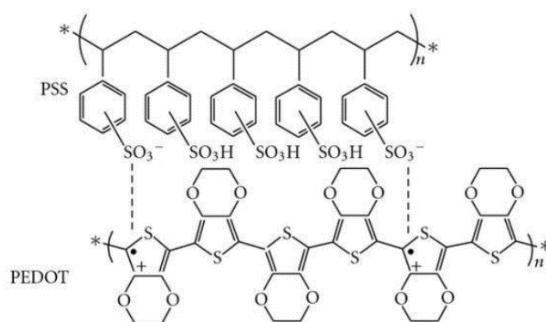


Figura 16: Estrutura química do PEDOT:PSS. Retirado de [45].

A camada ativa é formada por dois materiais, pelo polímero P3HT e pela nanoestrutura PCBM. O P3HT, Poly(3-hexylthiophene) é um polímero tipo *p* atuando como dador [46]. Este polímero tem a vantagem de ter uma boa mobilidade de buracos e uma longa estabilidade tornando-se um boa escolha como material a depositar num sistema R2R. [12]. Devido à facilidade na obtenção deste polímero no mercado e aos bons resultados que ele apresenta é recorrente a sua escolha para o fabrico das CSO [47]. O P3HT, Figura 17 a), é um monómero que se repete *n* vezes e quanto maior a regioregularidade da cadeia polimérica menor é a probabilidade de encontrar um monómero desalinhado e consequentemente maior é a eficiência da célula. Neste trabalho, o P3HT tem uma regioregularidade da ordem de 97%.

O PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) representado na Figura 17 b) é uma nanoestrutura de carbono tipo-n que é um aceitador [46]. Este material é um derivado do grupo dos fulrenos com um valor elevado de mobilidade de elétrons e uma boa solubilidade em materiais orgânicos [15].

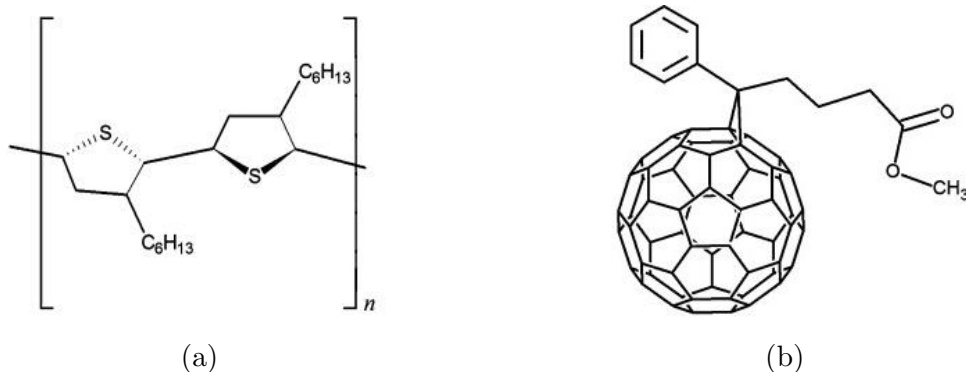


Figura 17: Estrutura química do a) P3HT e b) PCBM. Retirado de [46].

A camada ativa é formada pela mistura destes dois materiais (P3HT:PCBM, 1:0.8 em diclorobenzeno ou nas CS otimizadas clorofórmio, 20 mg/ml) garantindo uma boa estabilidade [48]. Mudanças ao nível nanoestrutural na camada ativa entre as fases D-A, pode alterar drasticamente a eficiência das CSO [49].

Como cátodo foi evaporado termicamente Al (100nm) em alto vácuo com uma taxa de evaporação de 2Å/s. Nenhuma otimização foi feita no cátodo pelo que é de esperar relativas baixas eficiências.

4.2 Método de preparação

O PEDOT:PSS e a camada ativa foram depositados sequencialmente por *spin-coating* (camada ativa depositada na *glove box* em ambiente controlado), Figura 18 b) e c) depois da limpeza química dos substratos (com o *patterning* do ITO requerido) sequencialmente num banho maria de 20 min de acetona, seguido de 15 min de isopropanol e por fim 10 min de água destilada, tudo em ultrassons e limpo com fluxo de azoto.

O PEDOT:PSS foi depositado a uma rotação de 4000 rpm durante 60s e o solvente (água) foi removido em estufa a 120°C durante 30 minutos. A espessura desta camada varia entre 30 – 40 nm de acordo com anteriores medidas de perfilometria. O P3HT:PCBM foi depositado de seguida a uma rotação de 2000 rpm, 30 segundos (espessura na ordem de 70 – 110 nm) e foi deixado 1 hora em repouso. Após este tempo, e para as amostras com pré-recozimento, foi efetuado um recozimento a uma temperatura de 150°C durante 10 minutos antes da evaporação do cátodo. Para as amostras sem pré-recozimento, nenhum outro tratamento foi efetuado antes da evaporação do cátodo.

A caracterização foi feita usando um simulador solar com um filtro AM1.5 Global (Newport Oriel 9000) com uma lâmpada de Xenon, como podemos ver na Figura 18 f), calibrado com um fotodetector de Si (Osram BPW21) e um sistema de aquisição I-V (Ossila X-Tralion ou Keithley K2425 Voltage Source Meter).

Para as medidas AC foi usado o Fluke PM6306 RLC Meter (amplitude de sinal de 100 mV e 0 V DC – pretendeu-se estudar os processos intrínsecos de relaxação).

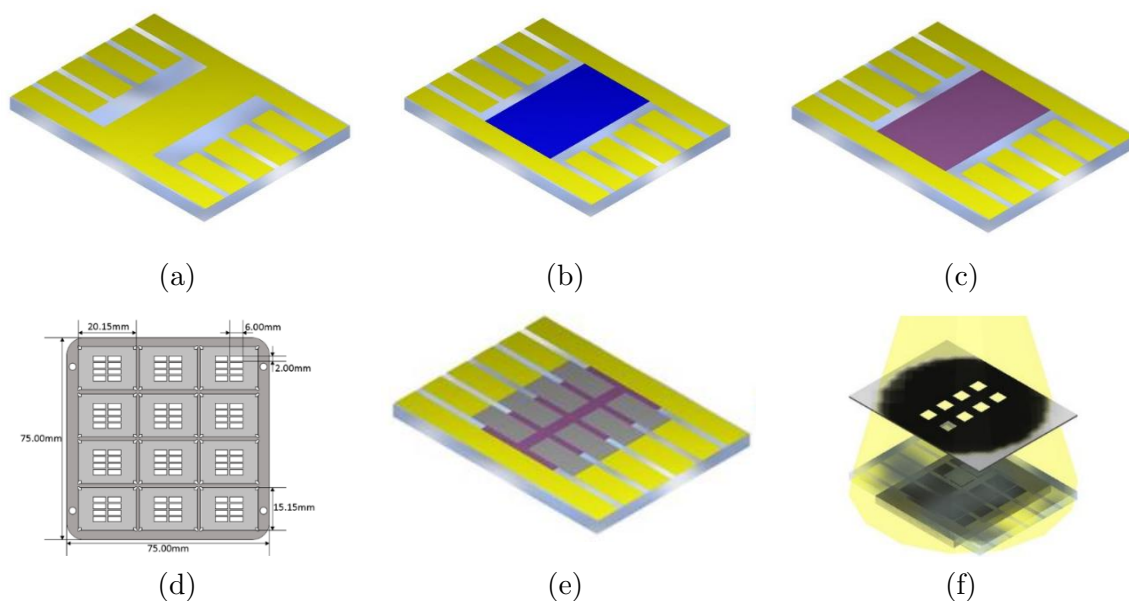


Figura 18: Substrato com: a) ITO, b) PEDOT:PSS, c) P3HT:PCBM, d) máscara dos substratos, e) alumínio e f) simulador solar. Retirado de [50].

4.3 Recozimento

Com este processo, pretende-se melhorar os resultados das figuras de mérito, mas essencialmente analisar do ponto de vista físico os efeitos nos processos elétricos. O pré-recozimento foi feito apenas a algumas amostras, e o pós-recozimento em todas, de forma a ser possível a comparação relativa, e apesar de alguns trabalhos que o pós-recozimento apresenta melhores resultados [51] não há muita comparação sustentada dos efeitos de pré-recozimento. Assim, no processo da preparação da célula, após ter-se depositado a camada ativa, esperou-se uma hora dentro da *glove box* e selecionou-se algumas células para o pré-recozimento de acordo com o referido anteriormente.

Após o fabrico da célula e depois de ter-se retirado os parâmetros importantes para esta discussão, procedeu-se ao recozimento sequencial de todas as células obtendo-se as respetivas figuras de mérito antes de cada processo térmico. Assim, as células foram à estufa começando a uma temperatura de 50°C durante 15 minutos até 160°C.

Capítulo 5: Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos experimentalmente seguindo o método experimental descrito em 4.2. Pretende-se comparar CSO que sofreram pré-recozimento com células que não foram submetidas a pré-recozimento e estudar a evolução das mesmas com o aumento da temperatura no pós-recozimento. Esta comparação é feita através dos resultados obtidos em modo DC das figuras de mérito auxiliadas pela comparação dos gráficos e do modo AC obtido pela espectroscopia de admitância.

5.1. Tratamento geral dos dados I-V

Na Figura 19 é apresentado a variação da potência com a tensão e corrente. Na Figura 20 temos um gráfico representativo de uma célula com a simulação dos dados experimentais ao circuito equivalente, indicando as respectivas figuras de mérito. Todos os dados experimentais de todas as células foram processados da mesma forma.

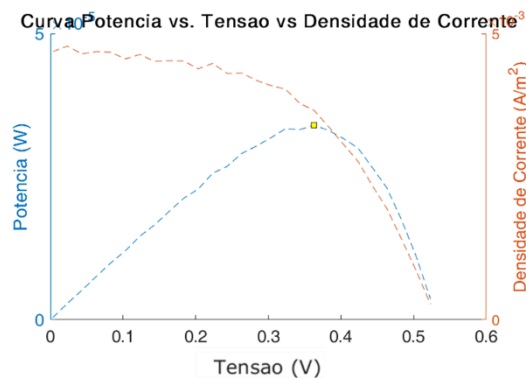


Figura 19: Variação da potência com a tensão e a corrente.

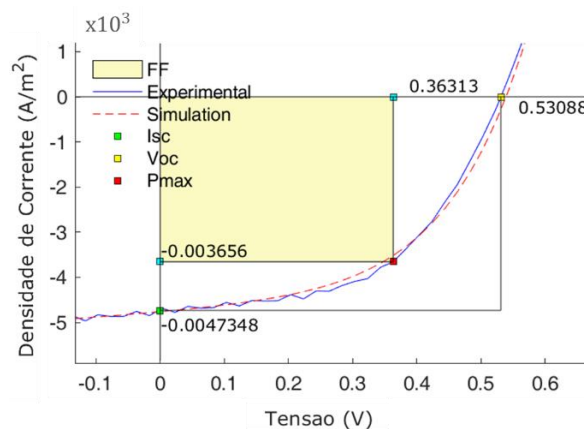


Figura 20: Curva I-V experimental e simulada com indicação das figuras de mérito relevantes.

5.2 Amostras otimizadas: ponto de partida

Com vista a definir os objetivos do trabalho e a verificar o efeito dos processos de recozimento em CSO, foi efetuado um estudo com dispositivos com a estrutura já definida, mas sujeitos a pré-recozimento. Paralelamente, e porque se pretendeu também fazer um estudo de morfologia (AFM, modos de *tapping* e *current-sensing*), foi necessário otimizar ao máximo as células, garantindo as mais altas eficiências possíveis com a estrutura direta e simples empregue. Normalmente, o maior problema estrutural das CSO depositadas a partir de via húmida, prende-se com as enormes inomogenidades de deposição por spin-coating, a nível microscópico. O uso de diclorobenzeno como solvente é particularmente problemático devido às altas temperaturas de ebulição (maiores dificuldades em remover o solvente) e ao fato de diminuir a viscosidade das soluções, dificultando a homogeneidade estrutural na deposição. Em contrapartida, é o solvente ideal para a deposição R2R. Contudo, para garantir a maior eficiência e homogeneidade possível, foi usado, nesta parte do trabalho, o clorofórmio como solvente, embora seja inviável o seu emprego em sistemas R2R. As condições de deposição foram as já referidas. Estas amostras foram todas sujeitas a pré-recozimento (1h, 55 °C) sendo esta a única diferença em relação ao pré-recozimento das amostras que usaram o diclorobenzeno como solvente. Os resultados essenciais, estão indicados na Tabela 1.

Analisando as figuras de mérito dadas pela Tabela 1 observa-se que o valor mais elevado da eficiência ocorre à temperatura de pós-recozimento 160°. É para esta temperatura que a corrente, a tensão em circuito aberto e a resistência em paralelo tem os valores mais elevados, assim como a resistência em série tem o menor valor. Isto traduz que com o pós-recozimento, não só aumenta a fotogeração de carga (melhor processo de absorção do fotão e consequentemente a geração do excitão), como também existe um melhor transporte de carga elétrica (maior resistência paralela, i.e. menores perdas por recombinação).

Tabela 1: Figuras de mérito com diferentes temperaturas de pós-recozimento

T (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	J_{ph} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	R_s (Ω)	R_p (Ω)	η (%)
0	5.36	5.83	0.49	0.55	340	8200	1.46
150	5.44	5.95	0.50	0.56	330	9000	1.55
160	8.76	8.78	0.53	0.63	300	19900	2.92
175	5.07	6.65	0.44	0.50	340	8100	1.12

Reparamos ainda que da observação direta da mesma tabela, quando a célula é recozida a 175°C a eficiência começa a decrescer, passando de 2.92% para 1.12% (igualmente a R_p decresce como esperado).

De forma a analisar a morfologia da camada ativa, recorreremos à técnica de microscopia de força atómica, AFM, de dois modos, *tapping* e *current sensing*. Como se pode ver na Figura 21, (duas amostras, uma sem pós-recozimento e outra com pós-recozimento a 160°C), nas células que não sofreram pós-recozimento a rugosidade média é de cerca de 55nm, Figura

21 a), enquanto que no caso das células com pós-recozimento a rugosidade média é de aproximadamente 25 nm, Figura 21c). No entanto é através da análise *current sensing* que se consegue identificar a grande diferença nos efeitos de transporte de carga. Os mapas de corrente elétrica foram obtidos com um potencial fixo no ITO, medindo-se a corrente elétrica com a ponta do AFM, numa área na ordem de $0.2 \mu\text{m}$. Esta corrente elétrica, é a corrente que atravessa toda a amostra, com exceção do cátodo, não se conseguindo assim contabilizar os efeitos dos recozimentos na interface com o alumínio. Com a célula sem pós-recozimento a corrente elétrica média é cerca de 0.002 nA, Figura 21 b), enquanto que na célula com pós-recozimento a corrente elétrica média é cerca de 4 nA, Figura 21 d).

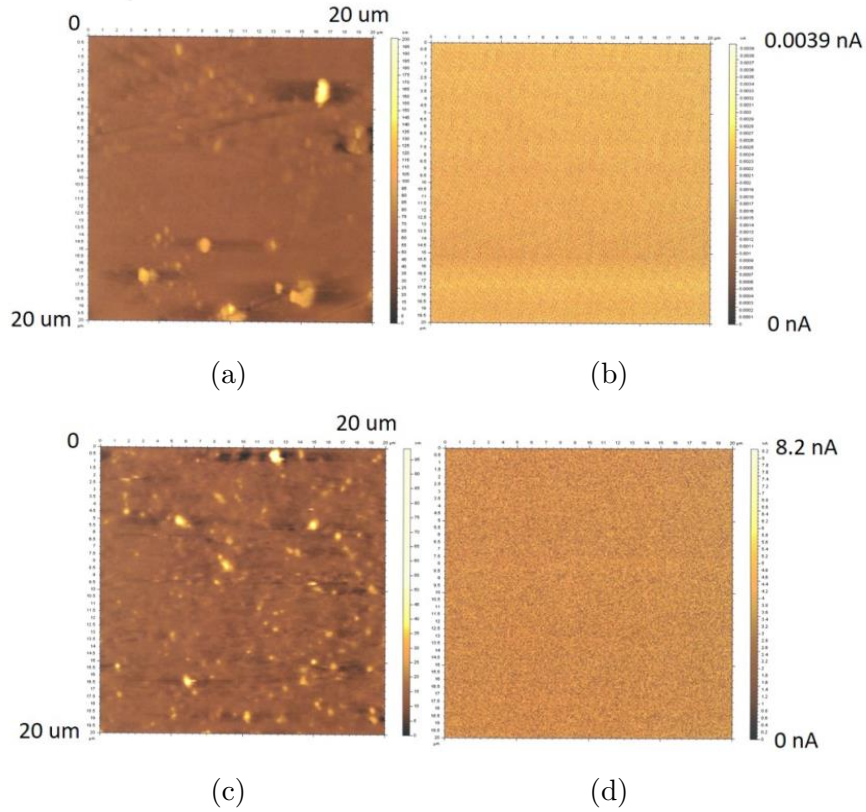


Figura 21: imagem AFM para uma célula sem recozimento usando o modo: a) *tapping* e b) *current sensing*. Imagem AFM para uma célula com recozimento usando o modo c) *tapping* e d) *current sensing*.

Assim, podemos concluir que com o pós-recozimento não há uma alteração muito significativa na morfologia, quando comparado com a drástica alteração na corrente elétrica. Considerando as figuras de mérito da Tabela 1 e em particular as variações da R_p , parece ser natural que o aumento da corrente elétrica através da célula deve-se à diminuição dos níveis de energia que funcionam como *traps* dentro da camada ativa. Contudo, a maiores temperaturas de recozimento, embora a corrente aumente não implica necessariamente um aumento de eficiência. Nesta parte do trabalho apenas observamos o efeito de recozimento nas estruturas (níveis *traps*) e não nos processos fotovoltaicos.

Estes dados foram igualmente suportados por medidas de espectroscopia de admitância e de capacidade – tensão, que não sendo aqui explorados, se encontram publicados. De notar que nestes sistemas mais eficientes e essencialmente com dispositivos em que a camada ativa usou como solvente o clorofórmio, a homogeneidade das estruturas permite simplificar os modelos. Com solventes de maior dificuldade de manipulação, as dificuldades aumentam. Por exemplo, nas amostras estudadas em detalhe (secções seguintes) e que usaram como solvente o diclorobenzeno, não foi possível obter nenhuma medida credível de capacidade-tensão (aliás um problema recorrente na literatura); em contrapartida (e apesar de eficiências significativamente inferiores em média) foi possível estudar e analisar com detalhe os processos relevantes às alterações estruturais.

5.3 Amostras sem pré-recozimento

As amostras sem pré-recozimento usando como solvente da camada ativa o diclorobenzeno, apresentaram um comportamento algo surpreendente na medida em que não foi possível de todo melhorar as figuras de mérito com os processos de pós-recozimento. Como já foi referido, espera-se que as alterações estruturais ocorram para temperaturas no mínimo próximas da temperatura de transição vítrea. Em geral, sabe-se que muitas das alterações estruturais são decorrentes da formação de domínios de P3HT e de PCBM associados à separação de fases, formando-se agregados que aumentam a mobilidade elétrica (maiores extensões volumétricas de polímero e nanoestruturas impedindo “caminhos sem fim” para as cargas elétricas) e diminuindo estados de *traps* (essencialmente no polímero). Ao mesmo tempo, o aumento dos domínios do dador e do aceitador, pode comprometer a separação de carga na interface, na medida em que a área total desta diminui; por outro lado, a diminuição de defeitos e a reorientação da cadeia do polímero ajuda ao aumento da separação de cargas. O compromisso entre todos estes aspetos, determinará o efeito final.

A temperatura de transição vítrea do polímero (maioritariamente o mais importante nestes processos) é (caso do P3HT) da ordem de 140 °C. Contudo, e se o efeito dos pós-recozimentos nas amostras otimizadas empregando o clorofórmio como solvente parece estar de acordo, o mesmo não se passa nas amostras que usam o diclorobenzeno como solvente do dador / aceitador. Nestes casos, temperaturas de pós-recozimento tão baixas como 50°C, já produzem efeitos e mesmo em algumas situações (caso das amostras sem pré-recozimento) a 130°C as amostras já deixaram completamente de responder à iluminação. No entanto, a temperatura de transição vítrea da mistura P3HT:PCBM depositado usando como solvente o diclorobenzeno é da ordem de 45°C pelo que somos levado a concluir que o uso de diclorobenzeno tem uma influência significativa, não só no polímero (*traps*), mas também na separação de fases P3TH:PCBM, enquanto que no caso do clorofórmio como solvente, parece que só o polímero reage ao processo. Apesar desta conclusão ser determinado pelo observado nas células sem pré-recozimento, veremos que uma sequência similar também é observada nas células com pré-recozimento.

As curvas logI-logV da série de amostras sem pré-recozimento estão representadas na Figura 22.

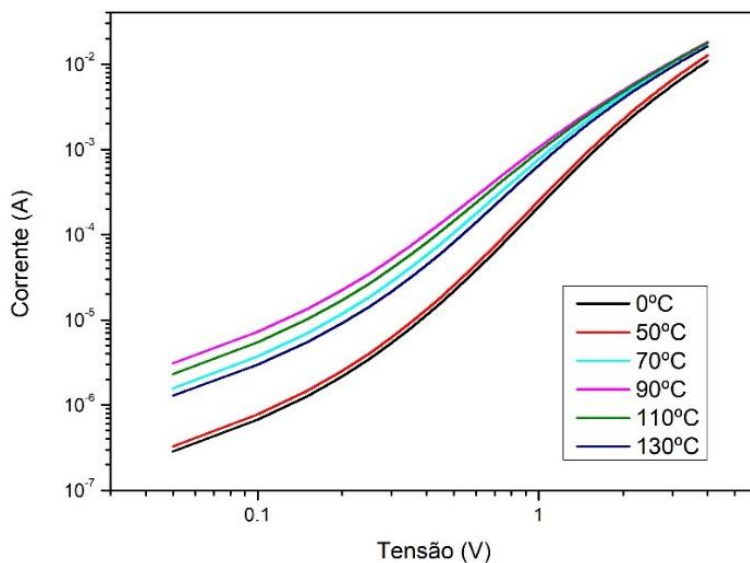


Figura 22: Variação da corrente em função da tensão para diferentes temperaturas de recozimento numa escala logarítmica numa célula sem pré-recozimento.

A informação relevante das figuras de mérito das células sem pré-recozimento encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2: Figuras de mérito em função do aumento da temperatura de recozimento de uma célula sem pré-recozimento

T (°C)	J_{SC} (mA/cm ²)	J_{ph} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	R_s (Ω)	R_P (Ω)	η (%)
0	3.10	3.35	0.37	0.48	455	18855	0.54
50	2.53	2.71	0.37	0.44	713	17055	0.41
70	2.61	2.96	0.38	0.43	449	5480	0.43
90	3.19	3.61	0.36	0.39	459	3202	0.44
110	2.50	2.65	0.30	0.33	331	3825	0.25
130	0.85	1.49	0.16	0.30	296	3752	0.04

Particularmente importante é a análise da evolução de alguns parâmetros relevantes com a temperatura de recozimento. As figuras seguintes mostram a variação de J_{SC} , J_{ph} , R_P , R_s , η e do declive da curva logI-logV

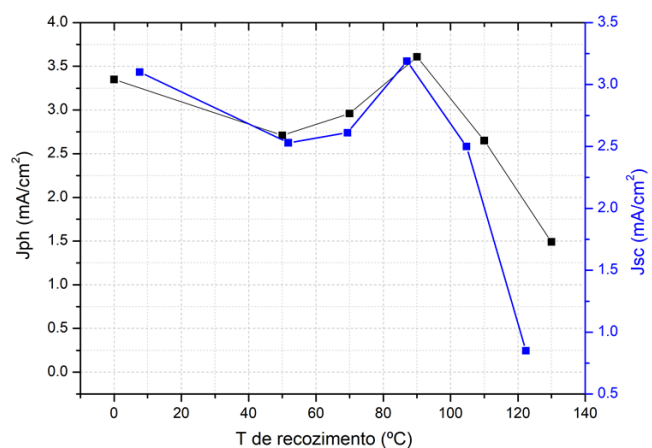


Figura 23: Variação da densidade de corrente em curto-circuito e fotogerada com a temperatura de recozimento numa célula sem pré-recozimento.

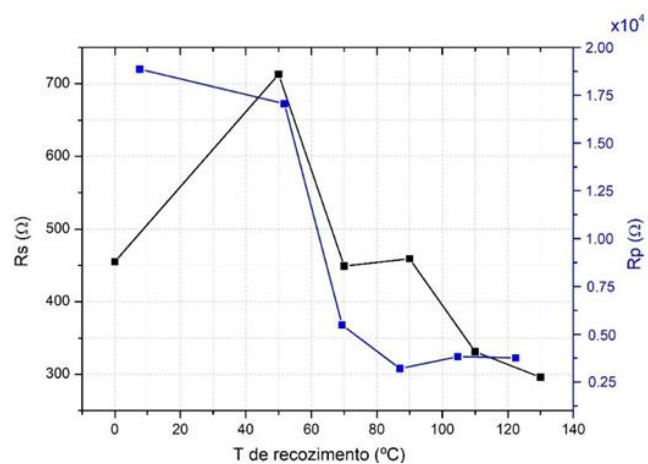


Figura 24: Variação da resistência em paralelo e em série com a temperatura de recozimento numa célula sem pré-recozimento.

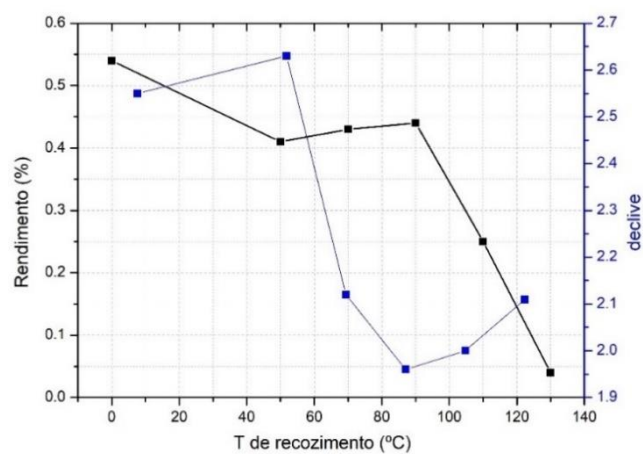


Figura 25: Variação do rendimento e do declive com a temperatura de recozimento numa célula sem pré-recozimento.

Uma primeira análise simples mostra que o transporte de carga é essencialmente feito em condições SCLC (*shallow traps*), apesar de para temperaturas de pós-recozimento inferiores a 70°C parece existir alguma contribuição de efeitos de *deep traps*. Aparentemente, os efeitos de pós-recozimento favorecem a reorganização molecular de forma a eliminar e/ou reduzir a influência de estados energéticos profundos, função algo facilitada pelo fato de praticamente todos os defeitos serem intrínsecos e, portanto, originários na estrutura molecular. A fotocorrente gerada (J_{ph}) segue por completo a evolução do J_{sc} pelo que a evolução da resistência paralela (perdas por recombinação) parece ser a justificção para o evoluir da eficiência com uma diminuição acentuada de J_{sc} (V_{oc} parece não ter grande variação o que é esperado uma vez que é dependente dos níveis HOMO e LUMO do dador e aceitador, respetivamente) que também implica a diminuição do FF. Apenas quando as amostras deixam de responder à iluminação (pós-recozimento a 130°C) é que todas as figuras de mérito se degradam completamente o que é natural. A resistência série flutua entre valores relativamente elevados, podendo ter alguma influência no resultado final (particularmente a forma da curva I-V no quarto quadrante), mas curiosamente baixa significativamente quando as amostras deixam de responder à fotoexcitação. Isto indica claramente um processo onde a influência das interfaces D-A vai diminuindo e resulta no aparecimento de um forte processo de transporte de carga por SCLC (ideia suportada pela evolução do declive das curvas logI-logV). A Figura 26 mostra os dados I-V das situações extremas (sem pós-recozimento e com pós-recozimento a 130°C) onde nem sequer é possível fazer qualquer ajuste ao circuito equivalente.

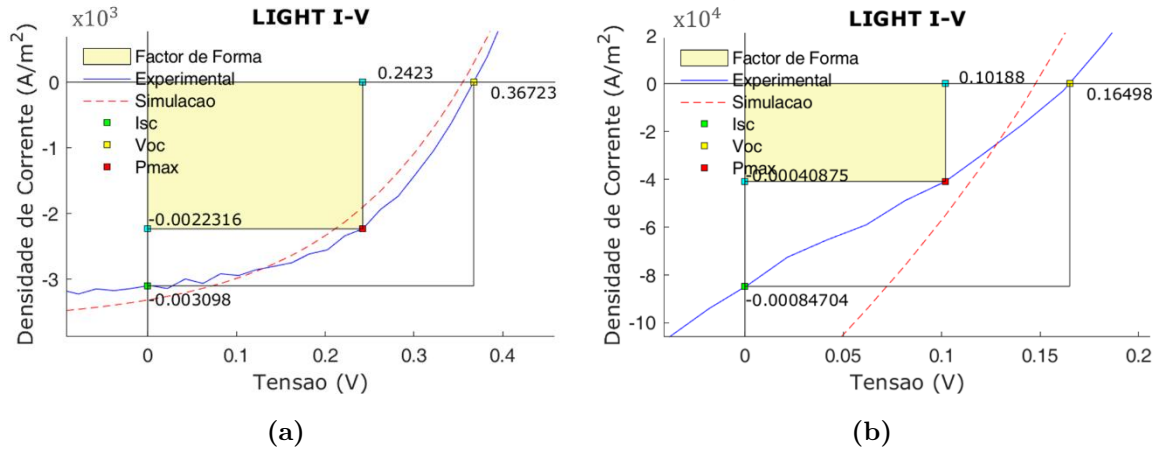


Figura 26: Curva I-V experimental e simulada numa célula sem pré-recozimento com indicação das figuras de mérito relevantes com um recozimento: a) a 0°C e b) 130°C.

As eficiências obtidas, embora baixas (mas esperadas de acordo com o referido anteriormente) são usuais nestes processos.

5.4 Amostras com pré-recozimento

Contrariamente às amostras sem pré-recozimento, as células que foram sujeitas a pré-recozimento apresentam um comportamento distinto. Apesar do ponto de vista de eficiências os valores máximos encontrados são significativamente melhores (e mesmo em algumas células foi possível obter rendimentos superiores a 2%, embora a série de recozimentos tenha depois sido incompleta), mas sobretudo a sua evolução é claramente diferente. É facilmente verificado que o aumento da temperatura de pós-recozimento favorece o aumento de η até pelo menos 130°C, decaindo após o mesmo. A Tabela 3 mostra comparativamente todas as figuras de mérito das células desta série.

Tabela 3: Dados das figuras de mérito de uma célula com pré-recozimento

T (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	J_{ph} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	R_s (Ω)	R_p (Ω)	η (%)
0	3.41	3.62	0.32	0.48	290	65808	0.53
50	3.77	4.01	0.35	0.48	347	58242	0.63
70	4.19	4.44	0.35	0.48	356	45654	0.71
90	4.14	4.29	0.51	0.51	476	11774	1.10
110	3.41	3.49	0.54	0.49	618	10875	0.91
130	4.53	4.70	0.51	0.46	116	8414	1.06
150	3.97	3.92	0.44	0.43	353	8820	0.76
160	1.73	1.76	0.26	0.27	185	13205	0.12

Através da análise dos dados da Tabela 3 (e apresentados igualmente nas figuras seguintes à semelhança do efetuado para a série sem pré-recozimento), verificamos que os valores da densidade corrente fotogerada acompanham os valores da densidade corrente em curto-circuito, como anteriormente, como podemos verificar na Figura 27.

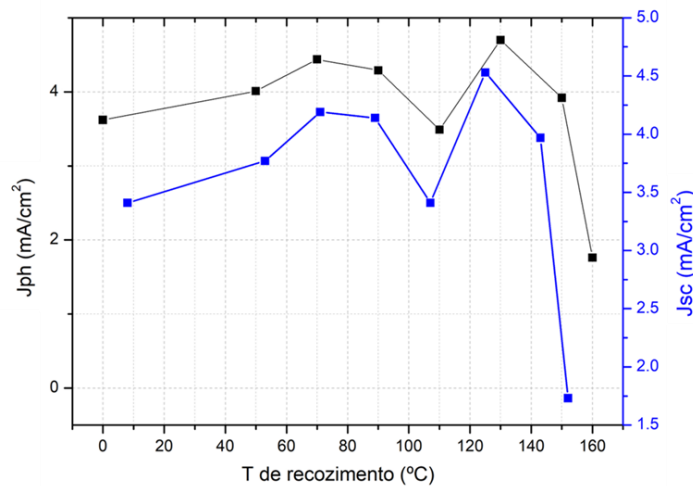


Figura 27: Variação da densidade de corrente em curto-circuito e fotogerada com a temperatura de recozimento numa célula com pré-recozimento.

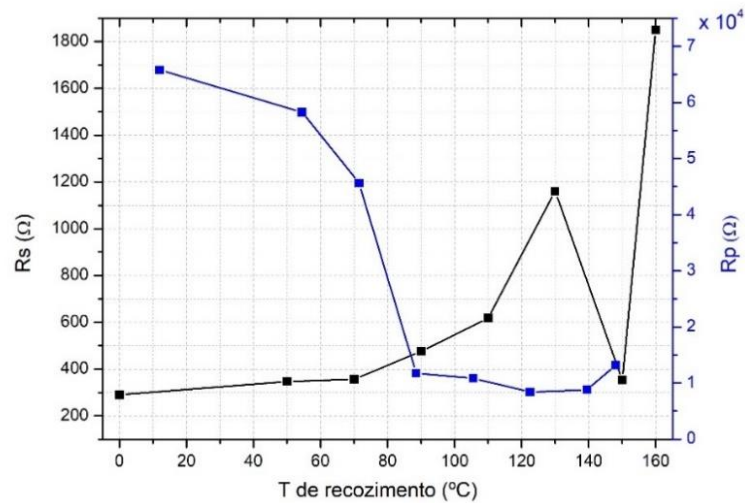


Figura 28: Variação da resistência em paralelo e em série com a temperatura de recozimento numa célula com pré-recozimento.

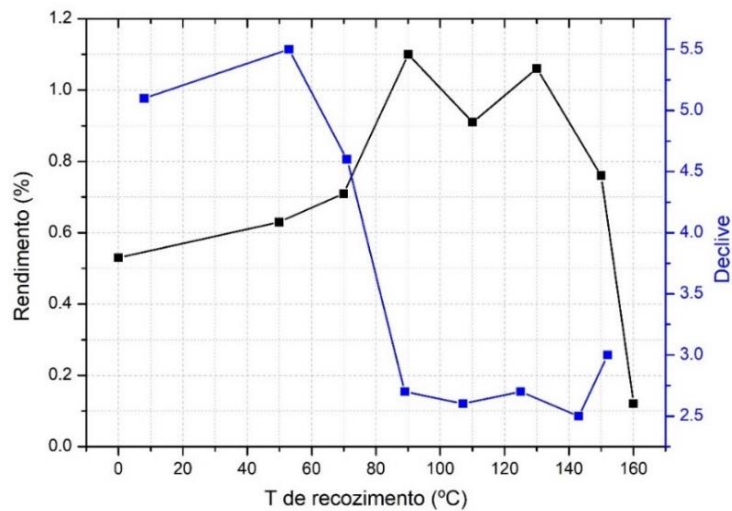


Figura 29: Variação do rendimento e declive com a temperatura de recozimento numa célula com pré-recozimento.

Por outro lado, como podemos observar na Figura 28, R_p decresce algo não esperado; no entanto, V_{OC} já tem uma variação significativa bem como J_{sc} pelo que o aumento de η (Figura 29) deverá estar intrinsecamente ligado a alterações estruturais que favorecem a interface D-A e não tanto os defeitos estruturais. Estes, contudo, também têm a sua influência de acordo com o observado na evolução das curvas $\log I$ - $\log V$ (Figura 30) sumariado na evolução do declive a altos potenciais.

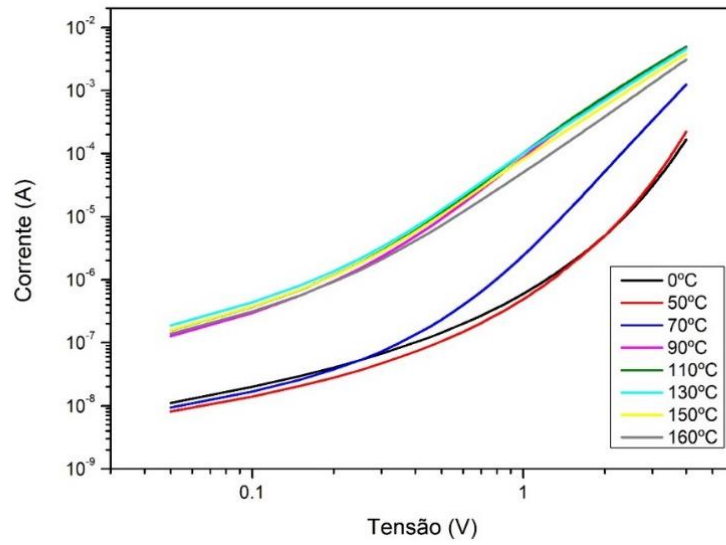


Figura 30: Variação da corrente em função da tensão numa escala logarítmica numa célula com pré-recozimento.

Um fator importante a salientar é a evolução do modelo de condução de um processo *deep trap* para um processo SCLC (*shallow trap* – transição observada pelo declive mostrado na Figura 29) muito mais evidente do que na série das células anteriores. Isto é efetivamente novo e deve ser explicado com as diferentes formas com que os diferentes processos de recozimento atuam na estrutura molecular da camada ativa e em particular, de acordo como anteriormente discutido, no P3HT. A forma final SCLC, embora facilmente verificada, já não é tão evidente, como se pode ser na figura comparativa, Figura 31.

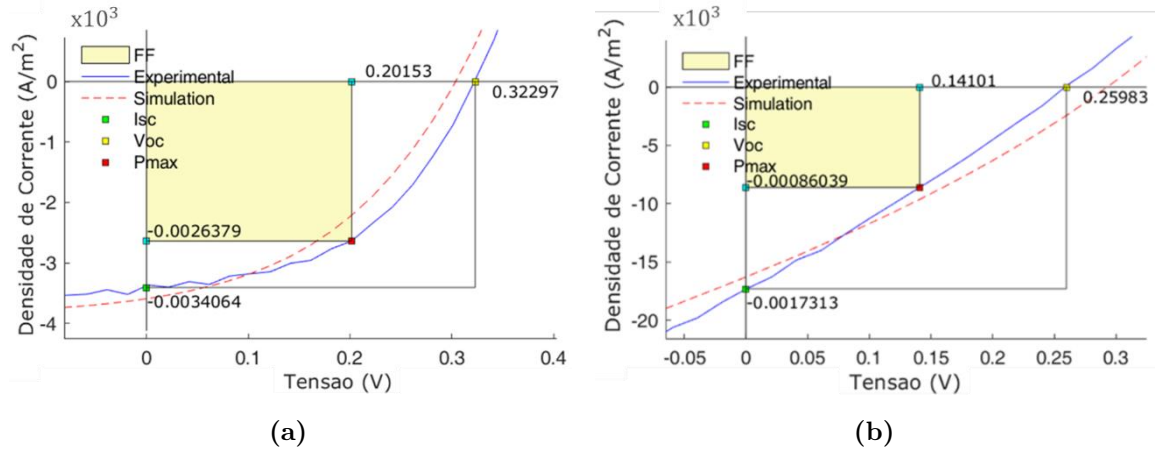


Figura 31: Curva I-V experimental e simulada numa célula com pré-recozimento com indicação das figuras de mérito relevantes com um recozimento: a) a 0°C e b) 160°C.

Um dado importante, e considerado fundamental no estudo dos efeitos de tratamento térmico de CSO, é a influência dos mesmos na mobilidade das cargas elétricas. É conhecido que a eficiência parece estar diretamente relacionada com a evolução da mobilidade uma vez que esta depende completamente (no transporte de carga) dos estados de energia que

influenciam a movimentação das cargas. Com o esperado aumento dos domínios D/A na camada ativa, a mobilidade elétrica deve aumentar, favorecendo assim a captura de carga nos eletrodos e consequentemente a eficiência.

Considerando o modelo SCLC (ou *shallow trap*) e recorrendo à equação (16) é possível estimar a mobilidade do portador de carga elétrica mais lento encontrado no dispositivo (tipicamente os buracos, já que os elétrons no PCBM têm sistematicamente maior mobilidade). Considerando que nas camadas ativas de P3HT:PCBM a constante dielétrica relativa é $\epsilon_r \sim 3$, e que a espessura desta camada ativa é da ordem de 70 – 100 nm, a mobilidade efetiva, μ_{eff} , pode facilmente ser determinada. Os resultados para ambas as séries de CSO (com e sem pré-recozimento) estão na Tabela 4.

Tabela 4: Variação da temperatura de recozimento com o valor da mobilidade numa célula com e sem pré-recozimento.

T (°C)	mobilidade com pré-recozimento ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) $\times 10^{-9}$	mobilidade sem pré-recozimento ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) $\times 10^{-9}$
0	—	1.13
50	—	1.42
70	—	4.48
90	0.83	5.64
110	1.04	5.15
130	1.31	3.99
150	1.67	—
160	0.65	—

A ordem de grandeza encontrada é a comumente observada em buracos no P3HT. Na série com pré-recozimento, para temperaturas de pós-recozimento inferiores a 90°C (e mesmo em certa medida para esta temperatura) o modelo de transporte é fundamentalmente *deep traps* não fazendo sentido qualquer determinação de μ . Duas conclusões imediatas: na série com pré-recozimento, a evolução da mobilidade acompanha o aumento de η , mas não para recozimento a 150°C; o mesmo se situa para todas as temperaturas de pós-recozimento para a série sem pré-recozimento (para as temperaturas limites de pós-recozimento em ambas as séries as amostras já não respondem à iluminação, provavelmente por degradação completa da estrutura D-A). Se por um lado o aumento de μ é correlacionado com o aumento de η , futuros aumentos da mobilidade deveriam (teoricamente) melhorar a eficiência (e vice-versa). Com tal não ocorre, parece claro que, os recozimentos melhorando por um lado o transporte de carga, têm um efeito contrário na separação de carga nas interfaces D-A. Este aspeto deverá ser melhor explorado.

5.5 Espectroscopia de Admitância

Na sequência do já anteriormente referido, a espectroscopia de admitância (*small signal analysis*) é uma ferramenta importante na análise das propriedades elétricas de um dispositivo e a correlação com a estrutura do mesmo.

Neste trabalho, em cada série de amostras (com e sem pré-recozimento) foi analisada a variação da capacidade C e das perdas (G/ω , com G a condutância) no intervalo de frequências de 100 Hz – 1 MHz, com um potencial dc de 0 V (permitindo a análise dos efeitos de transporte / acumulação de carga sem forçar a um modelo de transporte em particular). Os dados, para uma análise mais detalhada são depois apresentados no tradicional gráfico Cole-Cole (G/ω vs. C).

A evolução com a frequência de C e das perdas para a série de amostras sem pré-recozimento, está representada na Figura 32.

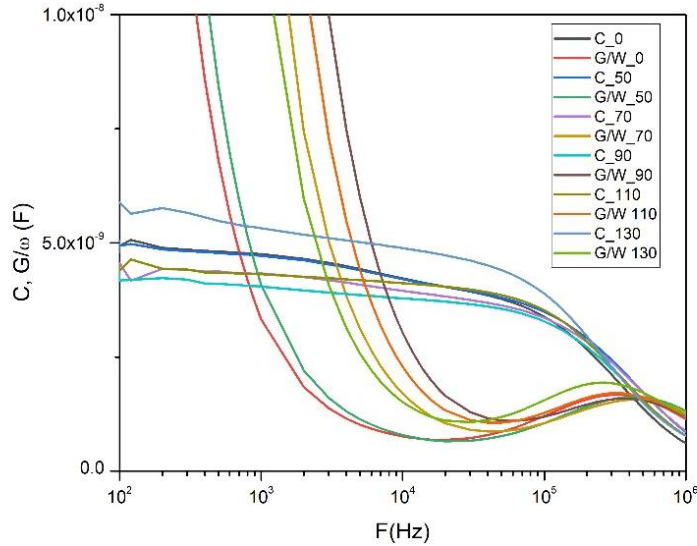


Figura 32: Variação da capacidade e *loss* em função da frequência numa célula sem pré-recozimento em função da temperatura de pós-recozimento.

Por comparação com os modelos teóricos apresentados, parece evidente que o circuito equivalente deverá ser constituído por uma série de dois RC paralelos, um associado às interfaces orgânico-eléctrodo e outro associado ao *bulk* do semiconductor (camada ativa). O gráfico Cole-Cole (Figura 33) confirma a ideia. De notar que não se exclui de forma alguma a possibilidade de existência de processos mais complexos, implicado igualmente circuitos equivalentes mais elaborados com a consequente análise diferenciada do sistema. Contudo, e dada a enorme quantidade de “graus de liberdade” na modulação de circuitos equivalentes que representem os dados adquiridos, é necessário ter algum cuidado em garantir que os modelos escolhidos podem ser representativos de processos físicos reais nos dispositivos. Desta forma, privilegiou-se a maior simplicidade possível desde que explicável de forma consistente.

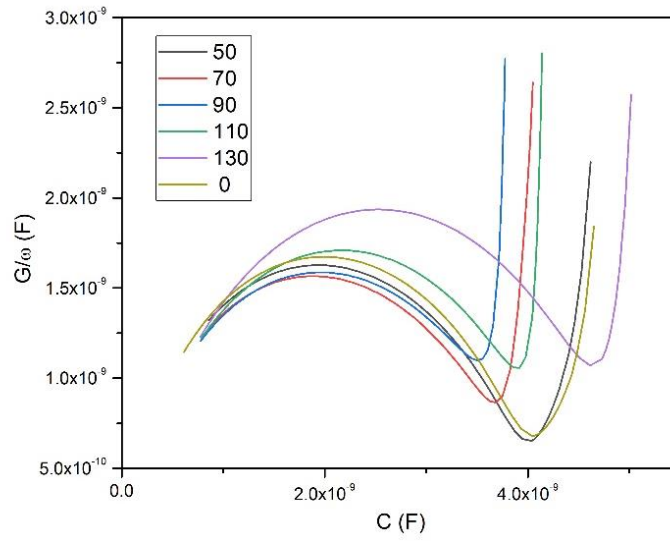


Figura 33: Variação das perdas consoante a capacidade numa célula sem pré-recozimento em função da temperatura de pós-recozimento.

Da análise direta dos dados anteriores, é claramente visível a existência de uma relaxação, cuja frequência varia com a temperatura de pós-recozimento. A parte no gráfico Cole-Cole a baixas frequências (maiores valores de C e G/ω) não será aqui objeto de análise na medida em que deriva das relaxações associadas às interfaces orgânico-elétrodo sem influência significativa no transporte / acumulação de carga elétrica no *bulk* do dispositivo (camada ativa) que como já vimos será o efeito fundamental resultante dos processos de recozimento.

Para a série de amostras com pré-recozimento, gráficos similares são obtidos (figuras seguintes).

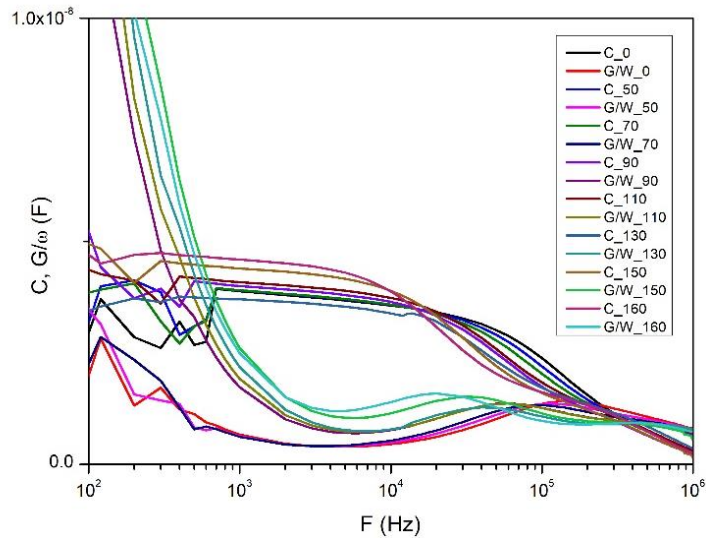


Figura 34: Variação da capacidade e *loss* em função da frequência numa célula com pré-recozimento em função da temperatura de pós-recozimento.

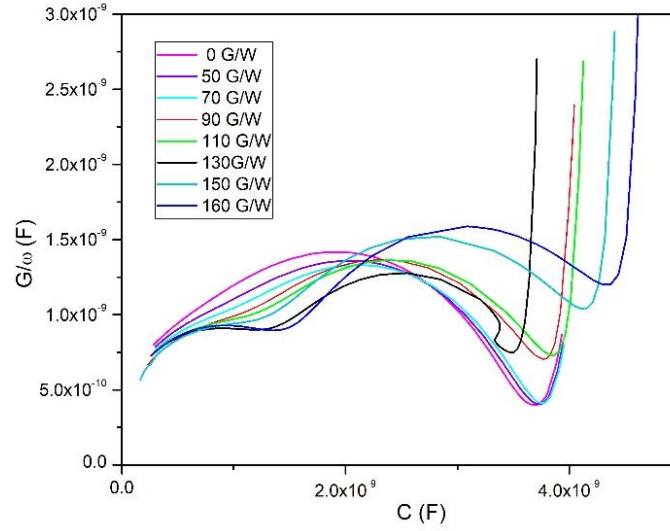
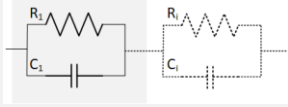
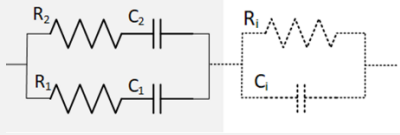


Figura 35: Variação das perdas consoante a capacidade numa célula com pré-recozimento em função da temperatura de pós-recozimento.

Fundamentalmente, nesta série de CSO com pré-recozimento, é evidente a existência de dois processos de relaxação associados ao *bulk*, juntamente com o normal processo associado à interface orgânico-eléctrodo. O comportamento destas duas relaxações com a frequência (tempo) é oposto, i.e. enquanto que com o aumento da temperatura de pós-recozimento uma relaxação desvia para mais baixas frequências (de uma forma assimilar ao observado para as amostras sem pré-recozimento) a relaxação adicional apenas existente nas CSO com pré-recozimento, desvia-se para mais altas frequências. Como os tempos de relaxação τ são inversamente proporcionais às frequências de relaxação, o seu comportamento é inverso. A Tabela 5 apresenta comparativamente a evolução das frequências de relaxação (e dos tempos de relaxação) para as duas séries de dispositivos, apenas referentes aos processos inerentes à camada ativa (*bulk*).

Tabela 5: Valores da frequência e do tempo de relaxação com o aumento da temperatura de recozimento numa célula sem e com pré-recozimento. Os circuitos apresentados são os que resultam dos modelos teóricos anteriormente indicados.

T (°C)	Célula sem pré-recozimento		Célula com pré-recozimento			
						
	f_{r1} (KHz)	τ_{r1} (μ s)	f_{r1} (KHz)	τ_{r1} (μ s)	f_{r2} (KHz)	τ_{r2} (μ s)
0	360	2.78	170	5.82	330	3.03
50	420	2.38	130	7.69	390	2.56
70	410	2.43	100	10.00	470	2.13
90	360	2.78	60	16.67	480	2.08
110	320	3.13	60	16.67	480	2.08
130	250	4.00	40	25.00	540	1.85
150	N/A	N/A	30	33.33	550	1.82
160	N/A	N/A	19	53.63	450	2.22

Como facilmente se pode observar na Tabela 5, ambas as séries de amostras têm uma componente de relaxação que aumenta o tempo de relaxação com a temperatura de pós-recozimento (relaxação 1). Apenas as CSO com pré-recozimento apresentam uma segunda relaxação (relaxação 2) onde o respetivo tempo de relaxação diminui com a temperatura de recozimento, seguindo no geral a evolução das principais figuras de mérito, particularmente a eficiência. Embora os tempos da relaxação 1 sejam claramente diferentes, a evolução é similar, sugerindo que o processo que lhe dá origem é semelhante em ambas as séries das amostras. De notar que um tempo de relaxação é dado genericamente por $\tau = RC$ pelo que o simples fato de estes elementos terem magnitudes diferentes em ambas as séries (e têm obrigatoriamente que ter devido ao comportamento de observado e os modelos de transporte de carga no *bulk* já discutidos) levam a que, o mesmo processo físico ocorra em janelas de tempos diferentes. Isto pode ser associado às transformações estruturais de partida (i.e. com ou sem pré-recozimento) que definitivamente condicionam todo o restante processo dos efeitos observados nos pós-recozimento. Particularmente importante, e tendo em consideração que a origem dos processos de relaxação em frequências inferiores a 1 MHz neste tipo de dispositivos deve estar intrinsecamente ligada aos processos de recombinação (e não de transporte como já foi referido), estes resultados sugerem claramente que o efeito do pré-recozimento favorece o aparecimento de estruturas / orientações moleculares que, sofrendo posterior recozimento, são fundamentais para a diminuição das recombinações, aumento da mobilidade e incremento da eficiência das CSO.

De acordo com estudos anteriores [52] foi sugerido que o melhoramento da mobilidade dos buracos em CSO são um resultado da recristalização do P3HT. Por outro lado, esta mesma recristalização leva a um aumento em volume de agregados (domínios) quer de PCBM quer particularmente do P3HT, aumentando igualmente as regiões de depleção nas interfaces D-A. Uma vez que o processo de transporte de carga em semicondutores orgânicos é fundamentalmente devido ao *hopping*, o aumento da separação de fases D-A poderá, em certas situações, impedir esses processos de *hopping*. No entanto, isso só deverá ocorrer nas amostras usadas neste trabalho a altas temperaturas de pós-recozimento onde as CSO já não respondem à fotoexcitação. Por outro lado, os processos de relaxação estarão, nas regiões de frequências analisadas, relacionados com a libertação da carga espacial (*space charge*). Assim, os processos de carga e descarga espacial associados às cargas elétricas nas interfaces D-A deverão ter um tempo de relaxação inferior quando mais rapidamente houver carga e descarga, i.e. serão mais rápidos na troca de carga elétrica. Isto diminuirá, neste modelo, as recombinações interfaciais do excitão ligado, facilitando a criação dos estados CTS (*charge transfer states*) permitindo a mais eficiente separação do excitão. Os tempos de relaxação mais baixos encontrados nos dados de espectroscopia de admitância, e que estão associados ao aumento da performance das CSO respetivas, sugerem assim que foi claramente melhorada a dissociação dos excitões na interface P3HT:PCBM e no transporte posterior de carga na camada ativa. Assim, J_{sc} é claramente melhorada de acordo com o observado.

Paralelamente, sabe-se que a dissociação/ recombinação do excitão são processos competitivos que tendem a aumentar com o aumento da mobilidade elétrica e que são fortemente dependentes da estrutura. As mais elevadas mobilidades elétricas observadas nas CSO sem pré-recozimento por sua vez, deverão estar associados a processos rápidos (observado nas medidas de admitância), mas fundamentalmente ligados às zonas espaciais de carga e/ou recombinações com prejuízo da eficiência da CSO. A corrente elétrica aumenta (em parte também devido à menor espessura da camada ativa ~ 70 nm), mas num comportamento típico de um semicondutor com transporte de carga em modelo SCLC. Este mesmo processo é igualmente observado nas CSO com pré-recozimento, mas o segundo processo, muito provavelmente associado à dissociação do excitão, é predominante (e mais rápido) implicando um aumento da eficiência. A posterior degradação estrutural será responsável pelo decréscimo da eficiência para temperaturas de recozimento mais elevadas, onde possivelmente os processos de transporte de carga se aproximam de novo dos modelos SCLC, particularmente visíveis na Figura 36.

Dos resultados observados, a diferença entre as duas séries de CSO está na existência ou não de um pré-recozimento. A evaporação do eletrodo metálico (cátodo) condiciona os efeitos posteriores. i.e. a forma como as estruturas D-A se arranjam na camada ativa antes da deposição do Alumínio, determina a evolução posterior. São conhecidas no essencial duas orientações preferenciais das cadeias do P3HT, conhecidas por *face-on* e *edge-on*, representadas na Figura 30.

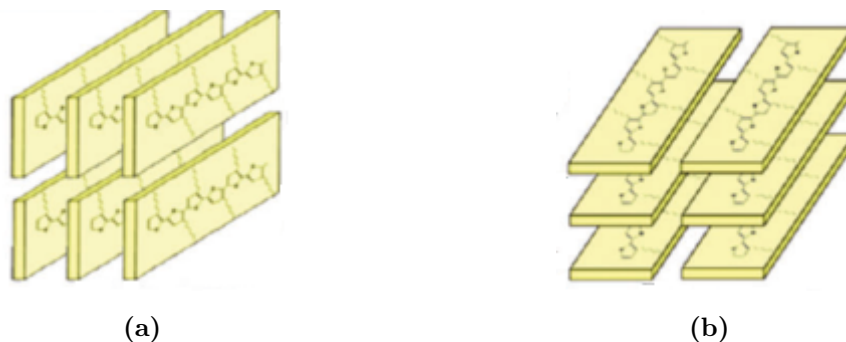


Figura 36: Esquema representativo do filme P3HT: a) *edge on* e b) *face on*. Retirado de [14].

De acordo com os autores, a mobilidade elétrica é superior na estrutura *face-on*; simultaneamente, análises de estrutura mostram que o pré-recozimento tende a criar alinhamentos do P3HT do tipo *edge-on* e os pós-recozimentos privilegiam os alinhamentos *face-on*. Isto pode em certa medida ajudar a explicar os resultados observados nomeadamente o aumento da eficiência com pós-recozimentos depois de um pré-recozimento, quando a recristalização favorece a mudança de orientação do *edge-on* para o *face-on*. Contudo, permanece em aberto algumas questões. Por um lado a estrutura *face-on* tem maior mobilidade pelo que se associa ao aumento de eficiência; por outro lado nas amostras sem pré-recozimento não é simples estipular a possível orientação na medida em que altas mobilidades deveriam corresponder a altas eficiências, o que não se verifica. Assim, se as hipóteses avançadas para as outras amostras parecem ser credíveis para as outras amostras, não são facilmente aplicadas no caso sem pré-recozimento. Finalmente, a reorganização estrutural nas amostras sem pré-recozimento (embora não seja de potencial interesse tecnológico pode adiantar informação relevante para estes processos) e essencialmente os dois processos competitivos nas amostras com pré-recozimento, que no que é do nosso conhecimento, nunca foi observada.

Neste momento estão a decorrer estudos estruturais empregando a técnica de GIWAXS (*grazing incidente wide angle X-ray scattering*) a fim de ajudar a elucidar estas questões.

Capítulo 6: Considerações Finais e Trabalho Futuro

Os processos físicos de melhoramento da eficiência em fotovoltaicos orgânicos recorrendo em particular aos métodos de recozimento térmico, têm mostrado um interesse especialmente relevante na medida em que de uma forma relativamente simples é possível obter resultados significativos. O processo encontra fundamento no fato de ser conhecido que em semicondutores orgânicos as propriedades elétricas estão fortemente dependentes da natureza estrutural a nível molecular. Os efeitos térmicos, a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea tendem a promover o rearranjo estrutural (recristalização) e assim surge como uma técnica viável para, modificando a estrutura, alterar as propriedades elétricas.

Neste trabalho foram estudados os efeitos de recozimento térmico de células solares orgânicas do tipo *bulk-heterojunction* empregando como dador o polímero P3HT e como aceitador a nanoestrutura PCBM. Duas séries de dispositivos foram analisados, tendo como diferença entre ambas o fato de uma série ter sido submetida a um pré-recozimento térmico (antes da deposição do cátodo metálico), enquanto que a outra série não foi sujeita a este pré-recozimento. Após a deposição do cátodo, ambas as séries foram sujeitas a sucessivos pós-recozimentos a diferentes temperaturas.

Da análise das figuras de mérito de cada série de CSOs, constatou-se que as amostras sujeitas a pré-recozimento, aumentam a eficiência até temperaturas de pós-recozimento próximas de 130°C, enquanto que na série de amostras sem pré-recozimento observa-se uma constante e sucessiva diminuição da eficiência. As medidas elétricas dc em condições SCLC, evidenciam uma variação da mobilidade elétrica que acompanha a evolução da eficiência, resultado justificado com a formação de domínios estruturais dador / aceitador que permite um maior transporte de carga, por diminuição das interações com estados de energia de defeitos que atuam como *traps*.

Para uma melhor compreensão dos fenómenos associados aos processos de recozimento térmico, foram efetuadas medidas de espectroscopia de admitância (*small signal analysis*) em ambas as séries de dispositivos. Constatou-se que as variações de capacidade e as perdas (razão entre a condutância e a frequência) permite explicar os efeitos positivos do aumento de eficiência com o pós-recozimento nas amostras que foram sujeitas a pré-recozimento, considerando que os dois processos físicos de relaxação correspondem a processos competitivos de separação / recombinação de excitações nas interfaces D-A. A respetiva evolução dos tempos de relaxação suporta a ideia. Em paralelo, nas amostras sem pré-recozimento, onde os efeitos do pós-recozimento apenas degradam as figuras de mérito, apenas um processo de relaxação é observado, com um aumento gradual do tempo de relaxação à medida que se aumenta a temperatura de pós-recozimento. Este processo, é identificado com a recombinação de excitações (maiores tempos de separação e

consequentemente maior probabilidade de recombinação). No entanto não é de excluir a natureza estrutural onde um transporte de carga em condições SCLC é dominante.

A correlação com a natureza estrutural dos materiais, é baseada essencialmente no conhecimento das orientações preferenciais das cadeias do polímero P3HT (*edge-on* e *face-on*), embora o presente trabalho evidencie pela primeira vez a natureza complexa dos processos competitivos envolvidos.

Como trabalho futuro, a análise morfológica (já em andamento por técnicas de GIWAXS) e a espectroscopia de admitância em condições específicas de SCLC serão importantes para correlacionar em definitivo as propriedades elétricas com a natureza da recristalização dos materiais sob recozimentos térmicos, permitindo igualmente compreender a diferenciação observada com a diferente metodologia nestes processos de recozimento.

Publicações e Comunicações em Conferência

1. S. Reis, A. Califórnia, J. Gomes, M. Kumar, L. Pereira, “*Effect on the micro-electrical behaviour of organic photovoltaics under post-thermal annealing*”, poster SPIE Organic Photonics + Electronics, 2018, San Diego, California, United States, 2018.
2. S. Reis, J. Gomes, L. Pereira, “*Physical relationship between thermal annealing process and electrical morphology related phenomena in OPVs*”, (comunicação oral, aceite) Advanced Nano and Energy Material, Perth, Austrália, 2018.
3. S. Reis, A. Califórnia, J. Gomes, M. Kumar, L. Pereira, “*Effect on the micro-electrical behaviour of organic photovoltaics under post-thermal annealing*”, Proc. SPIE 10737, Organic, Hybrid, and Perovskite Photovoltaics XIX, 107372H (14 September 2018); doi: 10.1117/12.2320977

Bibliografia

- [1] K. Mertens, *Photovoltaics: Fundamentals, Technology and Practice*, John Wiley, Germany, 2014.
- [2] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley, United Kingdom, 2011.
- [3] H. Haberlin, *Photovoltaics: system design and practice*, John Wiley, United Kingdom, 2012.
- [4] S. Sharma, K. K. Jain, and A. Sharma, “Solar Cells : In Research and Applications - A Review,” December, pp. 1145–1155, 2015.
- [5] A. Goetzberger, C. Hebling, and H.-W. Schock, “Photovoltaic materials, history, status and outlook,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 40, no. 1, pp. 1–46, 2003.
- [6] “Office of Energy Efficiency & Renewable Energy.” [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/solar/downloads/research-cell-efficiency-records>. [Accessed: 09-Mar-2018].
- [7] L. Ke, N. Zhang, E. Low, R. Wang, Z. M. Kam, X. Wang, B. Liu, and J. Zhang,

- “Organic photovoltaic annealing process analysis using impedance spectroscopy,” *Sol. Energy*, vol. 144, pp. 367–375, 2017.
- [8] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, “For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. 135–138, 2010.
 - [9] P. G. Karagiannidis, D. Georgiou, C. Pitsalidis, A. Laskarakis, and S. Logothetidis, “Evolution of vertical phase separation in P3HT:PCBM thin films induced by thermal annealing,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 3, pp. 1207–1213, 2011.
 - [10] L. M. Chen, Z. Hong, G. Li, and Y. Yang, “Recent progress in polymer solar cells: Manipulation of polymer: Fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 14–15, pp. 1434–1449, 2009.
 - [11] Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, and Y. Yang, “Effects of solvent mixtures on the nanoscale phase separation in polymer solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 12, pp. 1783–1789, 2008.
 - [12] I. Etchebarria, J. Ajuria, and R. Pacios, “Solution-processable polymeric solar cells : A review on materials , strategies and cell architectures to overcome 10 %,” *Org. Electron.*, vol. 19, pp. 34–60, 2015.
 - [13] F. So, *Organic Electronics: materias, processing, devices and applications*, CRC press. 2010.
 - [14] K. A. Mazzio and C. K. Luscombe, “The future of organic photovoltaics,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 1, pp. 78–90, 2015.
 - [15] C. Soc, K. A. Mazzio, and C. K. Luscombe, “Chem Soc Rev The future of organic photovoltaics,” pp. 78–90, 2015.
 - [16] N. Van Den Brande, G. Van Assche, and B. Van Mele, “Thermal behaviour below and inside the glass transition region of a submicron P3HT layer studied by fast scanning chip calorimetry,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 83, pp. 59–66, 2016.
 - [17] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, and K. Reuter, “Pedot,” in *Pedot: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polyme*, CRC Press, 2011, p. 23.
 - [18] S. Sze and K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, Hoboken., vol. 39, no. 5. New Jersey: Wiley-Interscience, 2008.
 - [19] D. M. Stoltzfus, B. W. Larson, N. Zarrabi, P. E. Shaw, A. J. Clulow, H. Jin, P. L. Burn, I. R. Gentle, and N. Kopidakis, “Investigating charge generation in polymer:non-fullerene acceptor bulk heterojunction films,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 55, no. January, pp. 177–186, 2018.
 - [20] L. Bian, E. Zhu, J. Tang, W. Tang, and F. Zhang, “Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 9, pp. 1292–1331, 2012.

- [21] B. Rand and H. Richter, *Organic solar cells: Fundamentals, Devices and Upscaling*, no. 9. 2014.
- [22] M. Pagliaro, G. Palmisano, and R. Ciriminna, “Flexible Solar Cells,” no. 1, p. 88, 2008.
- [23] T. Fukuda, A. Toda, K. Takahira, K. Suzuki, Y. Liao, M. Hirahara, M. Saito, and I. Osaka, “Molecular ordering of spin-coated and electrosprayed P3HT:PCBM thin films and their applications to photovoltaic cell,” *Thin Solid Films*, vol. 612, pp. 373–380, 2016.
- [24] V. D. Mihailetschi, J. Wildeman, and P. W. M. Blom, “Space-charge limited photocurrent,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 12, pp. 1–4, 2005.
- [25] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov, “Device physics of polymer:Fullerene bulk heterojunction solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1551–1566, 2007.
- [26] N. Yeh and P. Yeh, “Organic solar cells: Their developments and potentials,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 21, pp. 421–431, 2013.
- [27] S. Reis, A. Califórnia, J. Gomes, M. Kumar, and L. Pereira, “Effect on the micro-electrical behavior of Organic Photovoltaics under post-thermal annealing,” vol. 4, no. 1, pp. 1–9, 2018.
- [28] A. Mishra and P. Bäuerle, “Small molecule organic semiconductors on the move: Promises for future solar energy technology,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, pp. 2020–2067, 2012.
- [29] W. Tress, *Organic Solar Cells*, Springer I., vol. 208. Sweden, 2014.
- [30] O. A. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Bourdo, E. Dervishi, and A. S. Biris, “Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement,” *Part. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 5, pp. 427–442, Sep. 2013.
- [31] A. J. Heeger, “25th anniversary article: Bulk heterojunction solar cells: Understanding the mechanism of operation,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 10–28, 2014.
- [32] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. London, England: Imperial College, 2003.
- [33] S. Subianto, N. Dutta, M. Andersson, and N. R. Choudhury, “Bulk heterojunction organic photovoltaics from water-processable nanomaterials and their facile fabrication approaches,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 235, pp. 56–69, 2016.
- [34] F. Otieno, B. K. Mutuma, M. Airo, K. Ranganathan, R. Erasmus, N. Coville, and D. Wamwangi, “Enhancement of organic photovoltaic device performance via P3HT:PCBM solution heat treatment,” *Thin Solid Films*, vol. 625, pp. 62–69, 2017.
- [35] M. Arshad and A. Maarou, “Kinetic approach to degradation mechanisms in polymer solar cells and their accurate lifetime predictions,” vol. 391, no. February, pp. 134–

147, 2018.

- [36] M. Taunk and S. Chand, “Bias and temperature dependent charge transport in flexible polypyrrole devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 7, pp. 8–12, 2014.
- [37] W. E. I. Sha, X. Li, and W. C. H. Choy, “Breaking the space charge limit in organic solar cells by a novel plasmonic-electrical concept,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–10, 2014.
- [38] L. Pereira, *Organic Light-Emitting Diodes*. USA: Pan Stanford, 2012.
- [39] D. Joung, A. Chunder, L. Zhai, and S. I. Khondaker, “Space charge limited conduction with exponential trap distribution in reduced graphene oxide sheets,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 9, 2010.
- [40] J. N. Coleman, S. Curran, A. B. Dalton, A. P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, and R. C. Barklie, “Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite,” vol. 58, no. 12, pp. 7492–7495, 1998.
- [41] P. Stallinga, *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*, vol. 1. United States: John Wiley and Sons Ltd, 2009.
- [42] N. Yeh and P. Yeh, “Organic solar cells: Their developments and potentials,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 21, pp. 421–431, 2013.
- [43] Ö. Yagci, S. Serkis, S. Aydin, F. Ongül, N. Mehmet, M. Kus, S. Günes, and O. Icelli, “Effect of boric acid doped PEDOT : PSS layer on the performance of P3HT : PCBM based organic solar cells,” *Synth. Met.*, vol. 212, pp. 12–18, 2016.
- [44] N. Espinosa, H. F. Dam, D. M. Tanenbaum, J. W. Andreasen, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, “Roll-to-roll processing of inverted polymer solar cells using hydrated vanadium(V)oxide as a PEDOT: PSS replacement,” *Materials (Basel)*, vol. 4, no. 1, pp. 169–182, 2010.
- [45] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F. H. Isikgor, and J. Ouyang, “Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 7, pp. 4438–4462, 2015.
- [46] J. I. Rodríguez, C. F. Matta, E. A. Uribe, A. W. Götz, F. L. Castillo-Alvarado, and B. Molina-Brito, “A QTAIM topological analysis of the P3HT-PCBM dimer,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 644, pp. 55–66, 2016.
- [47] A. T. Kleinschmidt, S. E. Root, and D. J. Lipomi, “Poly(3-hexylthiophene) (P3HT): Fruit fly or outlier in organic solar cell research?,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 23, pp. 11396–11400, 2017.
- [48] M. Kaya and S. Hajimirza, “Surrogate based modeling and optimization of plasmonic thin film organic solar cells,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 118, pp. 1128–1142, 2018.
- [49] O. Bäcke, C. Lindqvist, A. Mendaza, and S. Gustafsson, “Enhanced thermal stability of a polymer solar cell blend induced by electron beam irradiation in the transmission

- electron microscope,” *Ultramicroscopy*, vol. 173, November 2016, pp. 16–23, 2017.
- [50] “Photovoltaic Substrate (8 Pixel) - Overview and Schematic.” [Online]. Available: <https://www.ossila.com/pages/photovoltaic-substrate-8-pixel-overview-and-schematic>. [Accessed: 14-Oct-2018].
- [51] O. Ourahmoun, T. Trigaud, B. Ratier, M. S. Belkaid, L. Galmiche, and P. Audebert, “An efficient tetrazine photoluminescent layer used for organic solar cells down shifting,” *Synth. Met.*, vol. 234, no. September, pp. 106–110, 2017.
- [52] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, and R. A. J. Janssen, “Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells,” *Nano Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 579–583, 2005.